LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe. — Ire PARTIE

CINQUANTE-UNIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

51

1898

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

**Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes
et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques,
chimiques et naturelles.**

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARTH (Nancy).
BACH (Genève).
BIGOT (Paris).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAZENEUVE (Lyon).
CHARON (Paris).
COMBES (Ch.) (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMAN (Paris).
ELIASBERG (Minsk).
GALL (Vilhers).
GASSMANN (Dr)(Mulhouse)
GEORGE (H.) (Paris).
GERBER (Clermt-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Mulhouse).
GOURWITSCH (L.) Thann
GRANDMOUGIN (Mulhouse)
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
HUBERT (Dr) (Béziers).
KIENLEN (Aix).
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
MARMIER (Dr) Aixe-sur-Vienne.
MATIGNON (Paris).
MICHEL (Mulhouse).
MULLER (P-Th.) (Nancy).
NAUDIN (Paris).
NIVIÈRE (Béziers).
NŒLTING (Mulhouse).
NUTH (Dr) (Paris).
PABST (Paris).
PAGE (Ed.), Lannoix-Roubaix
PETIT (Nancy).
PRUD'HOMME (Paris).
RAVEAU (Paris).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
SIMON (L.) (Paris).
SUAIS (Paris.)
THABUIS (Paris).
TOMMASI (Paris).
TOURNAYRE (Dombasle).
TRAUTMANN (Mulhouse)
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Manchester).
WILD (Mulhouse).
WILLENZ (M.) (Anvers).

Secrétaire de la Rédaction :

Marc MERLE

TOME CINQUANTE-UNIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1898

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — Ire PARTIE

Livraison 673 | **JANVIER** | **Année 1898**

LES THÉORIES MODERNES DE L'ÉLECTROLYSE

Par **M. Marc Merle.**

Dans toute science basée sur l'observation de phénomènes naturels, il n'est pas inutile d'établir une distinction entre les *hypothèses* — simples conceptions de l'esprit en accord avec un nombre limité de faits — les *théories*, qui sont des hypothèses vérifiées dans la plupart de leurs conséquences, et enfin les *lois naturelles*, qui sont des théories absolues ne souffrant aucune exception.

Cette distinction s'impose surtout lorsqu'il s'agit d'une science nouvelle, comme celle qui nous occupe, dont les lois sont encore mal établies. Quant aux hypothèses qui se sont fait jour sur les causes fondamentales de l'électrolyse, elles sont innombrables, et le titre seul de cette Revue indique assez que nous entendons n'en pas parler. Notre tâche sera donc simplement d'exposer les théories modernes de la dynamique électrochimique, en insistant plus particulièrement sur certains travaux étrangers tout à fait récents et qui n'ont encore fait l'objet d'aucune publication française (1). Cet exposé présentera, croyons-nous, quelque intérêt à un moment où quelques-unes de nos connaissances relatives aux actions électrochimiques semblent près de passer dans le domaine des lois vérifiées.

I

Dans une des dernières séances de l'Institut Franklin (section de Chimie), le professeur J. W. Richards, de l'Université de Lehigh, a tracé le développement des théories modernes de l'électrolyse depuis les notions rudimentaires de Grotthus jusqu'aux données actuelles. La première partie de ce mémoire résume un certain nombre de faits élémentaires, définitivement admis de nos jours, mais qu'il est bon de rappeler lorsqu'on veut fixer l'origine véritable des théories les plus récentes. Au nombre de ces faits, il convient surtout de citer : d'une part, la différence fondamentale établie entre les corps conducteurs et les corps non conducteurs ; d'autre part, la différence entre la conductibilité métallique et la conductibilité électrolytique. Ces deux questions ont servi de point de départ aux généralisations de Kohlrausch.

La conclusion que Faraday avait cru pouvoir tirer de ses expériences était celle-ci :

Un composé chimique n'est électrolysable que si sa molécule contient des nombres égaux d'atomes différents. Toute molécule chimique, dans laquelle le nombre d'atomes d'une espèce est supérieur ou inférieur à celui des atomes de l'autre espèce, n'est pas conductrice.

On a reconnu plus tard que cette généralisation est loin d'être parfaite, et le nombre d'exceptions dans les deux sens est assez considérable pour que l'on ait renoncé définitivement aux formules basées sur cette hypothèse.

La généralisation de Kohlrausch, loin d'être contredite par l'expérience, est au contraire vérifiée dans la majeure partie des cas. Elle peut s'énoncer comme il suit :

A la température ordinaire, les corps simples ne sont pas électrolytes ; un grand nombre d'entre eux le deviennent à température élevée.

Et, comme corollaire, on peut admettre avec Kohlrausch que *tous les corps présentant une*

(1) Arrhenius : *Zeitschr. für phys. Chem.*, I, 631. — Ostwald : *Lehrbuch.* II, 786 et suiv. — Kuster : *Zeit. für Elektrochemie*, III, 383, IV, 105. — Seubert : *Zeit. für anorg. Chem.* — Richards : *Frankl. Inst.*, CXLIII, 192. — Nernst : *Zeit. für physik. Chem.*, IV, 129 ; *Wied. Ann.*, LVIII, 8 ; *Berichte*, 1897 ; *Zeit. phys. Chem.*, X, 593. — Ostwald : *Zeit. für allgem. Chem.*, II, 878 ; *Zeit. phys. Chem.*, VIII, 299 ; XII, 333. — Kiliani, H. Frendenberg : *Zeit. phys. Chem.*, XII, 97. — Le Blanc : *Berichte*, 1892, 335 ; *Stahl und Eisen*, 1896, 108. *Les théories physico-chimiques*, par A. Reychler. Bruxelles, Lamertin, Editeur, 1897.

conductibilité électrolytique aux températures ordinaires sont des combinaisons d'éléments simples.

Mais, en somme, c'est à Faraday que revient le mérite d'avoir établi d'une façon rationnelle le rapport quantitatif entre la *quantité d'électricité* et son *pouvoir de décomposition chimique.* Partant de cette idée que « des quantités chimiquement équivalentes d'éléments représentent des quantités équivalentes d'énergie de combinaison chimique », Faraday a posé en principe que « des quantités égales de courant électrique fournissent la même somme de travail chimique », ou, en d'autres termes, « sont capables de mettre en liberté des quantités chimiquement équivalentes des éléments ».

Il serait superflu de s'étendre plus longuement sur cette loi. Une des premières conséquences qu'elle suggéra fut qu'une quantité définie d'électricité semble associée aux poids équivalents des corps simples, et que, dans une molécule chimique, chaque valence, ou bien affinité, exige une quantité définie d'électricité pour sa dissociation. Cette loi a déjà rendu de grands services en permettant de fixer les pouvoirs de combinaison de certains éléments dont la valence était douteuse.

La *quantité* d'électricité fournie par un courant n'est cependant qu'un des facteurs qui entrent dans l'expression de son énergie. Faraday n'ignorait pas que la décomposition d'un électrolyte est également liée à un facteur de *puissance,* mais ses recherches sont antérieures à celles de Thomsen sur l'énergie chimique et à celles de Joule sur la dynamique électrique. Depuis cette époque, les travaux de Berthelot et de Thomsen sur la thermochimie ont permis de mesurer très exactement la chaleur mise en jeu par les combinaisons chimiques, et d'établir ainsi l'équivalence thermique de l'énergie d'affinité. D'autre part, Joule a calculé le rapport qui existe entre les trois formes d'énergie (calorifique, mécanique et électrique). Grâce à cette nouvelle science, basée sur la transformation et la conservation de l'énergie, nous sommes maintenant en mesure de comprendre les relations qui existent entre l'énergie chimique et l'énergie électrique. En effet, connaissant l'énergie chimique d'une combinaison, exprimée en énergie calorifique, nous pouvons évaluer celle-ci en énergie électrique au moyen des constantes de Joule. Et comme, d'autre part, la *quantité* d'électricité nécessaire à la décomposition d'une substance nous est fournie par la loi de Faraday, nous avons toutes les données indispensables au calcul de la force électromotrice de polarisation, d'après la formule bien connue

$$W = QE \text{ (1)}$$

Ainsi, le voltage exigé théoriquement pour l'électrolyse d'une substance peut être aisément déduit de la chaleur de formation de cette substance. En effet, le travail de décomposition est :

$$\frac{QE}{9,8} \text{ kilogrammètres.}$$

Et comme il y a équivalence entre ce travail et la chaleur de formation de la substance, nous pouvons écrire :

$$\frac{QE}{9,8} = 425 \text{ C.}$$

D'autre part, l'équivalent électrochimique de l'hydrogène est 0,01036. La quantité Q d'électricité nécessaire pour libérer 1 gramme d'hydrogène ou un nombre équivalent de grammes d'un autre corps sera :

$$\frac{1000}{0,01036} = 96525 \text{ coulombs.}$$

Donc :

$$\frac{96525 \text{ E}}{9,8} = 425 \text{ C.}$$

D'où l'on tire :

$$E = \frac{C}{23,2}.$$

Laissant de côté toutes les vues hypothétiques plus ou moins ingénieuses qui ont été avancées

(1) La relation indiquée par Joule et développée ultérieurement par von Helmholtz et Ed. Becquerel est encore admise aujourd'hui par beaucoup de physiciens. Les travaux de Favre et de J. W. Gibbs semblent cependant établir que la proposition de Joule ne serait exacte que pour un électromoteur (ou inversement une cellule électrolytique) de résistance infiniment faible.

La loi de Gibbs s'énonce ainsi : *La force électromotrice d'une pile voltaïque est égale au travail non compensé qu'engendrerait la réaction qui se produit, dans cette pile, pendant qu'une unité d'électricité traverse le circuit, si cette réaction s'accomplissait en dehors de toute action électrique.* La chaleur chimique se compose de deux parties : la chaleur compensée et la chaleur non compensée. D'après la proposition précédente, c'est à la *chaleur chimique non compensée* que la chaleur voltaïque est égale. Quant à l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque, à ce que Favre nommait *la chaleur qui reste confinée dans la pile,* il représente la chaleur chimique compensée. (Voir : Duhem, *Introduction à la mécanique chimique*).

sur la nature même de la dissociation électrolytique, on peut dire que le germe des théories modernes se trouve contenu dans les travaux de Grotthus publiés en 1805. Partant de ce fait d'expérience que les constituants d'un électrolyte se dégagent à la surface des électrodes, et qu'il est impossible de déceler leur présence, à l'état libre, dans la masse même de l'électrolyte, Grotthus admet que chaque constituant conserve, à l'état combiné, son caractère positif ou négatif, et que, lorsque les électrodes sont « chargées » par la fermeture du circuit, les attractions des deux pôles s'exercent à travers toute la masse de l'électrolyte. Dans ces conditions, les molécules chimiques, dont les constituants étaient orientés jusqu'alors dans une direction quelconque, sont polarisées par l'attraction électrique, et se disposent en une chaîne, leurs constituants positifs étant tournés vers le pôle négatif, et leurs constituants négatifs vers le pôle positif.

Telle est, en quelques mots, le principe de la « chaîne de Grotthus ». Si l'attraction exercée par un pôle sur l'un des deux constituants de la molécule directement en contact avec lui est plus forte que l'affinité qui unit les deux constituants de cette molécule, l'équilibre chimique se trouve rompu : le constituant positif d'une des extrémités de la chaîne se dégage au pôle négatif, le constituant négatif se dégage au pôle positif, et il s'établit de molécule en molécule, aussi bien dans un sens que dans l'autre, un double échange des constituants qui a pour effet de rétablir l'équilibre. En d'autres termes, le constituant positif de chaque molécule s'unit au constituant négatif de la molécule immédiatement voisine, et réciproquement.

Cette théorie de Grotthus, publiée en 1805, expliquait admirablement les phénomènes de l'électrolyse tels qu'on les concevait à cette époque. Elle est devenue insoutenable le jour où la théorie dynamique de Clausius a fait son apparition (1846). Dès lors, il a fallu admettre que les molécules ne peuvent se maintenir en repos sous forme d'une chaîne continue, mais qu'elles sont au contraire dans un état perpétuel de mouvement. La théorie de Grotthus exigerait d'ailleurs que la concentration fût la même en tous les points de la masse comprise entre les électrodes, ce qui est en contradiction absolue avec les résultats expérimentaux fournis par Hittorf. Il reste évident, néanmoins, que cette hypothèse ne doit pas être considérée comme un simple point de philosophie spéculative. Elle a fait place, il est vrai, à des conceptions nouvelles, plus en harmonie avec les découvertes de la physico-chimie moderne ; mais le lien qui la rattache à ces dernières est assez réel pour qu'on ait pu voir dans la théorie actuelle de l'électrolyse une simple modification rationnelle de l'idée première de Grotthus.

Comme nous l'avons dit plus haut, c'est la théorie de Clausius sur la dynamique des gaz qui, après avoir été étendue aux liquides et aux solides, est venue éclairer d'un jour nouveau la nature des phénomènes électrolytiques. D'après Clausius, les molécules d'une substance sont continuellement animées d'un mouvement rapide ; elles s'entrechoquent, et, dans ces contacts multipliés, elles échangent leurs atomes. En d'autres termes, un atome donné, considéré à des intervalles de temps successifs, peut être combiné à différents autres atomes, et non pas constamment avec le même, comme on l'avait admis jusqu'ici. Cette théorie, soumise à l'analyse mathématique, a pu fournir une explication rationnelle des lois relatives aux gaz. Sa conception se trouve donc justifiée à un très haut degré.

Appliqué aux électrolytes et combiné aux lois fondamentales de Faraday, le postulatum de Clausius permet de concevoir comment la force électrique influence la direction des ions au moment précis où ils quittent une molécule pour s'engager dans une autre. A cet instant, en effet, ils peuvent être considérés comme potentiellement libres de toute combinaison, et, par conséquent, susceptibles d'obéir à la force directrice du courant. Donc, les corps capables de se dissocier momentanément en leurs ions constituants seront aussi les seuls capables d'électrolyse. Cette impulsion élémentaire des ions, à l'instant même où ils se déplacent d'une molécule à une autre, a pour résultat de les diriger vers les électrodes. A l'électrode, l'impulsion est assez forte pour dissocier la molécule ; l'un des ions s'y dégage, tandis que l'autre s'engage dans une nouvelle série de molécules jusqu'à ce qu'il ait gagné l'autre électrode où il se dégage à son tour. Chaque ion, par conséquent, apporte ou neutralise à l'électrode une quantité définie d'électricité, et le courant est ainsi transporté par une sorte d'afflux continuel à travers l'électrolyte.

Tant que la puissance électrique d'attraction (le potentiel) reste moindre que la force d'attraction qui lie entre eux les atomes d'une molécule, la décomposition complète de l'électrolyte reste impossible, et la proportion d'ions dégagés aux électrodes ne peut excéder un certain rapport qui dépend du nombre d'ions momentanément libres au sein de l'électrolyte. Lorsque le potentiel devient égal au voltage théoriquement nécessaire pour la décomposition complète, ce rapport est alors égal à l'unité. En d'autres termes : *dans un temps donné, il se dégage aux électrodes autant d'ions qu'il s'en forme à l'état libre (potentiellement dissociés) au sein de l'électrolyte dans le même temps*. Dans ces conditions, les ions s'accumulent indéfiniment en proportion de la quantité de courant fournie jusqu'à ce que l'électrolyte soit décomposé totalement.

Il va de soi qu'une pareille opération exigerait un temps considérable. Mais, supposons que le potentiel soit un peu supérieur au potentiel théoriquement nécessaire. Les ions sont alors chassés séparément vers les électrodes, et se succèdent sans interruption dans les deux sens. Encore une

fois, cette progression n'est possible que si la force attractive des électrodes est supérieure à la force d'attraction des ions les uns pour les autres.

Cette dernière explication fournit la clé des remarquables découvertes de Hittorf. Avant lui, on savait déjà que, dans une solution soumise à l'électrolyse, la concentration diminue autour d'une des électrodes, tandis qu'elle augmente autour de l'autre, pourvu toutefois que l'on évite la diffusion. Hittorf explique les changements de concentration en supposant que la migration des ions vers les électrodes s'accomplit à des vitesses différentes. Si les ions se déplaçaient avec une égale vitesse, chaque cellule perdrait un nombre égal de couples dans un temps donné. Si, au contraire, l'un des ions se déplace plus rapidement que l'autre, le nombre de couples dissociés dans un intervalle de temps déterminé ne sera pas le même pour chaque cellule ; la concentration sera donc différente.

Hittorf a déterminé la vitesse des ions dans un grand nombre d'électrolytes. Il a trouvé que la quantité de courant n'a aucune influence sur cette vitesse, et que celle-ci dépend surtout de la concentration du liquide. En partant d'une solution concentrée, on observe que les vitesses relatives des deux ions varie à mesure que la dilution augmente. La variation se poursuit jusqu'à ce que la dilution ait atteint une certaine limite au-delà de laquelle les vitesses relatives restent constantes. Cette propriété est caractéristique de tous les électrolytes.

Les recherches de Kohlrausch marquent un nouveau progrès dans la connaissance des phénomènes électrolytiques, et en particulier dans l'étude de la conductibilité des électrolytes. Si l'on admet, avec Faraday et Clausius, que la conductibilité est une sorte de « convexion électrique » des ions d'une électrode vers l'autre, il faut admettre également que cette conductibilité doit dépendre du nombre ou de la concentration des ions chargés d'électricité qui se meuvent entre les deux électrodes. Si la concentration du liquide est diminuée de moitié, le nombre d'ions qui se meuvent entre deux électrodes fixes, de dimensions données, sera juste moitié moindre, et la conductibilité sera deux fois plus faible. La conductibilité sera donc exactement proportionnelle à la dilution de l'électrolyte.

Kohlrausch appelle « conductibilité moléculaire » le rapport quantitatif entre la conductibilité électrique et le nombre relatif de molécules entre les électrodes ; et il démontre que cette conductibilité moléculaire augmente avec la dilution jusqu'à une certaine limite, constante, qui est caractéristique de chaque sel.

La discussion des valeurs trouvées pour la conductibilité moléculaire des différents sels métalliques a conduit à des relations très intéressantes. Ostwald a observé, en particulier, qu'il existe une différence à peu près constante entre les conductibilités moléculaires des sels correspondant à des bases analogues. Si ces écarts sont constants, il s'ensuit que la conductibilité moléculaire d'un sel est composée de deux facteurs, chacun de ces facteurs étant relatif à l'un des constituants. En d'autres termes, *la conductibilité moléculaire est la somme des conductibilités des ions*. Dès lors, il devient facile de relier cette capacité conductrice des ions à leur vitesse de déplacement ou à leur « indice de migration ».

En suivant l'ordre du développement des théories électrolytiques, nous arrivons aux travaux d'Arrhenius (1882). L'étude de l'accroissement de conductibilité moléculaire avec la dilution a conduit Arrhenius à considérer ce rapport sous un jour absolument nouveau. Il admet que, d'une façon générale, toutes les molécules situées entre les électrodes ne concourent pas au transport du courant. L'accroissement de la conductibilité moléculaire avec la dilution serait donc simplement dû à l'accroissement du nombre de molécules *actives*. Lorsque toutes les molécules sont devenues actives, la conductibilité moléculaire atteint son maximum, et un nouvel accroissement de la dilution n'a plus aucun effet sur elle.

L'idée de *masse active* et de *masse inactive* appartient à Guldberg et Waage. De son côté, Arrhenius a recherché si la proportion de *molécules actives*, telle qu'elle est déterminée par la conductibilité moléculaire, présente quelque rapport avec la *masse active* qui mesure l'aptitude d'une substance à réagir chimiquement. Ses recherches, confirmées par plusieurs auteurs, et, en particulier par Ostwald, ont permis de conclure à une identité complète des deux fonctions.

Il restait à déterminer en quoi les molécules *actives* diffèrent des molécules *inactives*. Arrhenius avait tout d'abord supposé que les molécules inactives étaient des molécules polymérisées qui, sous l'influence de la dilution, se dépolymérisaient et devenaient actives, Mais cette hypothèse dut être abandonnée en présence de faits nouveaux révélés par l'expérience.

La loi de variation de la conductibilité moléculaire a été étudiée avec d'autant plus d'intérêt qu'elle paraît être identique à celle qui régit l'activité chimique des éléments. D'après les observations de Kohlrausch, il semble que les conductibilités moléculaires des acides tendent toutes vers une valeur limite, et que, pour une dilution infinie, les conductibilités moléculaires, de même que les activités chimiques, sont les mêmes pour tous les acides. Pour des dilutions moindres, l'activité de ces acides est proportionnelle au nombre relatif de molécules actives qu'ils renferment, c'est-à-dire précisément à leur conductibilité moléculaire.

D'autre part, Ostwald a montré que la valeur limite de la conductibilité moléculaire des acides

bibasiques, tribasiques et tétrabasiques est sensiblement égale à la moitié, au tiers et au quart de celle d'une solution *équivalente* d'un acide monobasique. Pour avoir le même degré d'activité avec les grandes dilutions, il est donc nécessaire de comparer entre elles non pas des *quantités équivalentes*, mais des *quantités moléculaires* de ces acides.

Les idées d'Arrhenius ont été développées plus récemment sous l'influence des découvertes de Van't Hoff relatives à la pression osmotique, et, en particulier, grâce à l'extension de l'équation générale des gaz

$$pv = RT$$

au cas des dissolutions. Mais il se trouva que quelques-unes des solutions étudiées par Van't Hoff n'obéissaient pas à cette loi. Peu de temps après, Arrhenius montra que cette anomalie est précisément spéciale aux électrolytes. Dès lors, il admit que, dans les solutions électrolysables, les sels sont déjà partiellement dissociés en leurs ions. L'accroissement du nombre de constituants libres expliquerait l'accroissement de pression osmotique, et rendrait également compte des irrégularités que l'on observe dans les points d'ébullition et de congélation de ces liquides.

Nous arrivons ainsi à la théorie moderne de la dissociation électrolytique en ions au sein des solutions. Dans un mémoire présenté en 1887 à l'Académie des Sciences de Stockholm, Arrhenius résumait l'ensemble de ses recherches dans les termes suivants :

1° *Les molécules « actives » sont celles qui se dissocient en leurs ions ; les molécules « inactives » sont celles qui ne se dissocient pas.*

2° *Seuls les ions libres concourent à la conductibilité électrique et aux réactions chimiques ; il y a donc proportionnalité entre la conductibilité électrique et l'activité chimique.*

3° *Les ions se comportent dans la solution comme des molécules indépendantes* ; *cette particularité explique comment les électrolytes n'obéissent pas d'une façon rigoureuse à la loi de Van't Hoff.*

II

M. Nernst [1] a récemment développé, dans le sens des applications pratiques, les considérations de Van't Hoff et d'Arrhenius sur l'électrolyse. Le principe fondamental, qui résume à la fois la théorie de la pression osmotique et celle de la dissociation électrolytique, peut s'énoncer ainsi :

Nous attribuons aux ions libres toutes les propriétés des molécules électriquement neutres, et nous y superposons les effets qui proviennent de leur charge électrique.

Dès lors, nous pouvons représenter d'une façon très simple ce qui se passe dans la dissolution ou la précipitation électrolytique des métaux. Dans la figure 1, les flèches dirigées à droite indiquent la tension de diffusion des ions dissous. Cette tension est mesurée d'après les lois de la pression osmotique auxquelles les ions obéissent aussi bien que les molécules ordinaires. Le métal est évidemment plus ou moins soluble dans le liquide de l'électrolyte ; les flèches dirigées à gauche dans le métal M indiquent cette tension de dissolution. Si cette seconde force surpasse la première, les ions du métal se dissolvent. L'équilibre n'existera que si

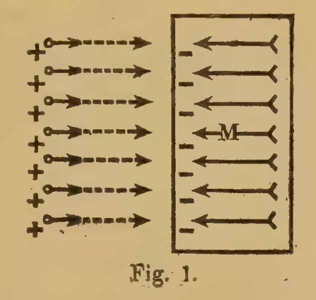


Fig. 1.

Pression osmotique + force électrique = tension de dissolution.

Enfin, si le courant change de sens, le métal se précipite (électrolyse).

Toutes ces conditions sont résumées dans la formule suivante établie par M. Nernst [2] :

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \log_e \frac{P}{p}, \qquad (1)$$

Dans cette équation, qui n'est qu'une modification de celle de Van't Hoff, ε représente la différence de potentiel entre le métal et la solution, T la température absolue, n la valence chimique des ions, P la tension de dissolution du métal et p la pression osmotique ; R est une constante.

Si nous écrivons l'équation (1) sous la forme

$$\frac{RT}{n} \log_e p + \varepsilon = \frac{RT}{n} \log_e P$$

nous voyons qu'en effet la tension de dissolution est égale à la somme de la pression osmotique et de la force électrique.

En exprimant ε en volts, on trouve pour R la valeur $0{,}860 \times 10^{-4}$. Supposons $T = 291$ $(= 273 + 18)$ et substituons les logarithmes de Brigg ; nous avons, à la température ordinaire :

$$\varepsilon = \frac{0{,}0576}{n} \log. \frac{P}{p}$$

(1) *Berichte*, 1897, n° 12. — (2) *Zeitschr. f. phys, Chem.*, IV, 129 ; *Wied. Ann.*, LVIII, 8.

Si $P > p$ la solution se charge positivement, le métal négativement, et le courant de force électromotrice ε cherche à s'établir du métal à la solution. Si p diminue, ε augmente en progression arithmétique, alors que p diminue en progression géométrique. Si nous réduisons p (ou, ce qui revient au même, la concentration des ions) au dixième de sa valeur, ε augmente de $\frac{0.0576}{n}$ volts. Pour l'argent, par exemple ($n = 1$), ε augmente de 0,0576 volts. Pour le cuivre ($n = 2$), ε augmente de 0,0288 volts. Enfin, si $P < p$ toutes ces considérations restent les mêmes au, signe près.

Supposons que l'on ait une électrode fournissant, par dissolution électrolytique, des anions (par exemple une électrode de platine chargée de chlore). La formule qui donne la force électromotrice sera encore de la forme (1), mais précédée du signe —

$$\varepsilon = -\frac{RT}{n} \log_e \frac{P}{p}.$$

Dans cette équation, P représente la tension de dissolution électrolytique du métalloïde (chlore), p la pression osmotique des ions dans la solution (ions de chlore) et n la valence chimique de ces ions.

On appelle *électrodes de première catégorie* celles qui, par dissolution électrolytique, dégagent des cathions ; les *électrodes de seconde catégorie* sont celles qui dégagent des anions.

En combinant deux électrodes différentes, nous obtenons un élément galvanique. Prenons, par exemple, un élément Daniell combiné à un électrolyte tel que le nitrate de potasse. Immergeons l'électrode de zinc dans une solution de sel de zinc, et l'électrode de cuivre dans un sel de cuivre. La force électromotrice de cet élément sera :

$$E = \frac{RT}{2}\left(\log_e \frac{P_1}{p_1} - \log_e \frac{P_2}{p_2}\right) \tag{2}$$

On voit que E dépend à la fois de la pression osmotique p_1 des ions de cuivre et de la pression osmotique p_2 des ions de zinc. Et, comme nous l'avons dit précédemment, les variations de E seront minimes si la concentration des ions ne subit elle-même que de faibles changements.

Les faits se présentent tout autrement si, par des moyens chimiques, nous altérons ces valeurs d'une façon excessive, par exemple de plusieurs puissances décimales.

L'expérience suivante permettra d'éclaircir ce point [1].

D'après la formule (2) la force électromotrice de l'élément Daniell doit augmenter si nous augmentons p_2 ; elle doit, au contraire, diminuer si nous diminuons p_1. Si donc nous réussissons à rendre $\frac{p_1}{p_2}$ supérieur à $\frac{P_1}{P_2}$, E change de signe, et le courant doit circuler, dans l'élément, du cuivre au zinc, et non plus du zinc au cuivre.

Or, on arrive, en effet, à l'aide de réactifs chimiques, à rendre les concentrations d'ions extrêmement faibles, soit en précipitant les ions sous forme de sels insolubles, soit en les unissant à d'autres ions de manière à former de nouveaux ions complexes [2]. On arrivera, par exemple, à éloigner les ions de cuivre de la solution qui renferme l'électrode de cuivre, en additionnant celle-ci de cyanure de potassium. Dans ces conditions, on arrive à diminuer p_2 à tel point que les pôles de l'élément changent de signes.

Pour étudier plus à fond les phénomènes qui se déroulent dans l'électrolyse d'une solution, il faut tout d'abord admettre que, pour mettre les ions positifs en liberté (si l'on considère la cathode), il faut faire agir une force supérieure à la tension de dissolution. Dans ce cas, c'est à la force électrique que nous avons recours, et c'est là précisément le principe de l'électrolyse. La valeur de la force électromotrice nécessaire est

$$\frac{RT}{n} \log_e \frac{P}{p}.$$

Or, comme l'électrolyse s'effectue toujours simultanément à la cathode et à l'anode, la force collective E nécessaire à la décomposition de l'électrolyte s'obtiendra en faisant la somme des forces nécessaires à la mise en liberté du cathion et de l'anion. Nous aurons donc, pour la valeur de E :

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1} \log_e \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} \log_e \frac{P_2}{p_2}. \tag{3}$$

En opérant avec des électrodes inattaquables par les produits de l'électrolyse, les cathions doivent se dégager à la cathode et les anions à l'anode. P_1 est, dans ce cas, la tension de dissolution des cathions, P_2 celle des anions.

---

(1) *Zeitsch. phys. Chem.*, X, 593.
(2) Ostwald ; *Lehrb. d. allg. Chem.*, II, 878.

Supposons maintenant que nous ayons en solution différentes sortes d'anions et de cathions. Ce cas est celui de toutes les électrolyses en solution aqueuse, puisqu'il faut toujours tenir compte des ions constitutifs de l'eau. *L'électrolyse s'effectuera lorsque la force électromotrice* E *sera suffisante pour mettre en liberté, à la fois, l'un des cathions et l'un des anions présents dans l'électrolyte.* C'est Le Blanc qui, à la suite des travaux de Berthelot et Helmholtz, a formulé cette loi et en a tiré des conséquences importantes (1). Il nous suffira de rappeler la méthode qui permet, en employant des tensions variables, de séparer électrolytiquement plusieurs métaux les uns des autres (2). A ce point de vue, ce n'est donc pas la densité de courant qui est importante, mais bien la tension aux électrodes.

Le Blanc a également montré que les ions de l'eau se dégagent souvent avec plus de facilité que ceux des substances dissoutes. Dans ce cas, nous avons donc une dissociation primaire de l'eau. Par exemple, dans l'électrolyse de l'hydrate de potasse, les ions d'hydroxyle se dégagent à l'anode ; ceux qui se dégagent à la cathode sont, non pas ceux de potasse, mais bien ceux d'hydrogène. De même, l'électrolyse de l'acide sulfurique fournit à la cathode des ions d'hydrogène ; à l'anode, c'est l'hydroxyle qui se dégage, et non pas le radical sulfurique.

Ces faits ont conduit Le Blanc à admettre que, pour l'électrolyse de tous les acides et de toutes les bases fournissant du gaz tonnant, la même force électromotrice est nécessaire (1,68 volt). Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la force électromotrice n'est plus que de 1,3 volt, parce qu'il se dégage du gaz tonnant chloré.

Pour un grand nombre de sels, les conditions de l'électrolyse se compliquent singulièrement du fait que la solution de la cathode devient alcaline, tandis que celle de l'anode devient acide. Dès lors, la concentration des ions d'hydrogène diminue à la cathode, et celle des ions d'hydroxyle diminue à l'anode. Dans ce cas, le point de dissociation dépend de facteurs plutôt accidentels, tels que la diffusion, les courants secondaires déterminés par les changements de concentration, etc. En thèse générale, il faut donc presque toujours éviter l'électrolyse des solutions neutres, puisqu'elle se complique de facteurs imprévus et, partant, impossibles à calculer.

Une difficulté se présente toutefois dans l'exemple cité plus haut. Pour électrolyser l'acide chlorhydrique, la force électromotrice minima nécessaire est de 1,3 volt. Si nous combinons, au contraire, le chlore à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, nous devons obtenir une tension sensiblement égale. C'est d'ailleurs ce que Le Blanc a vérifié par l'expérience. D'autre part, la dissociation de l'eau en oxygène et hydrogène exige 1,68 volt. Nous devrions donc obtenir une force électromotrice de 1,68 volt en recombinant les deux gaz. Or, les expériences très précises de Smale démontrent que, dans ce cas, on n'obtient que 1,08 volt. D'après Le Blanc, l'écart s'expliquerait par le fait que l'oxygène qui se porte à l'anode s'y condense fortement avant de se dégager à l'état gazeux. Voici, d'ailleurs, en quelques mots, l'ordre des expériences de Le Blanc.

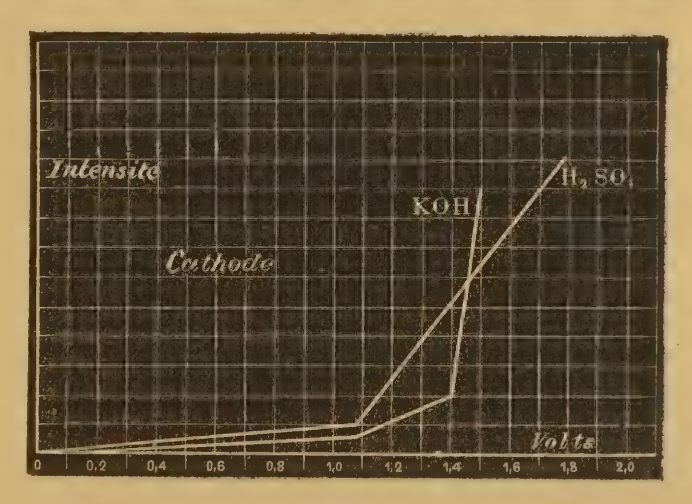


Fig. 2.

Le circuit est formé par un galvanomètre très sensible, une force électromotrice variable et la cellule électrolytique. Les intensités correspondant aux forces électromotrices variables sont mesurées et enregistrées. Comme cellule, Le Blanc se servait d'un vase dans lequel plongeaient deux fils de platine isolés sur toute leur longueur par une masse de verre fondu, les pointes seules émergeant et formant les électrodes. On conçoit que, dans ces conditions, le point de dissociation puisse être très exactement déterminé à 1,68 volt.

L'hypothèse, d'après laquelle l'écart de 0,60 volt serait dû à des phénomènes de sursaturation, s'accorde mal avec la constance même de cet écart. Elle a été combattue par Nernst qui voyait, dans cette question de l'électrolyse de l'eau, un fait capital à relever dans l'intérêt des théories électrochimiques.

---

(1) *Zeitsch. phys. Chem.*, XII, 97.
(2) *Zeitsch. f. phys. Chem.*, VIII, 299.

L'appareil de Nernst diffère de celui de Le Blanc en ce qu'une seule des électrodes peut être assimilée à un point, l'autre étant de grandes dimensions. Le courant, dans ce cas, dépend surtout de la polarisation à la petite pointe de platine, et l'on a ainsi un moyen d'examiner séparément, d'après la méthode indiquée plus haut, les phénomènes qui se déroulent à la cathode et à l'anode.

Nous rappelerons brièvement les résultats obtenus par Nernst, ou plutôt par H. Glaser qui travaillait sous sa direction.

Le diagramme de la figure 2 montre la polarisation cathodique de la pointe de platine dans l'acide sulfurique normal. L'anode était formée par une grande lame de platine chargée d'oxygène. Nous observons à 1,08 volt un coude très prononcé ; et, en fait, il est possible, avec cette force électromotrice, d'obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène, si l'on met à la disposition de ce dernier gaz une électrode de grande surface.

Avec l'hydrate de potasse, le coude situé à 1,08 volt est beaucoup moins prononcé, probablement parce que cet électrolyte contient beaucoup moins d'ions d'hydrogène que l'acide sulfurique.

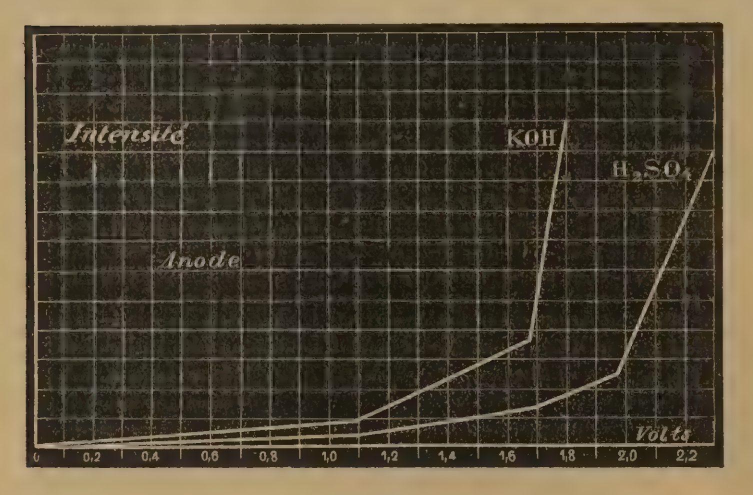


Fig. 3.

Passons maintenant à la polarisation anodique (*fig.* 3).

La cathode est formée ici d'une grande lame de platine chargée d'hydrogène. Nous trouvons encore, aussi bien dans le cas de l'acide sulfurique que dans celui de la potasse, un coude situé à 1,08 volt. Mais il en existe un autre, beaucoup plus prononcé, à 1,68 volt (point de dissociation de Le Blanc). Dans ces conditions, il serait permis de supposer que les deux coudes correspondent à deux phénomènes électrochimiques distincts, et que les forces électromotrices de 1,08 et 1,68 volt correspondent respectivement à la séparation d'ions différents. Or, dans la potasse caustique, nous ne connaissons comme ions négatifs que les ions d'hydroxyle.

Küster a émis l'hypothèse que l'eau pourrait être considérée comme un acide bibasique. A côté de la décomposition ordinaire, représentée par l'équation

$$H^2O = H^2 + O$$

il existerait un autre mode de dissociation que l'on peut exprimer par le schéma

(4) $$\overset{-}{OH} = \overset{=}{O} + \overset{+}{H}$$

Cette hypothèse semble jeter une nouvelle lumière sur la question précédente. En effet, si l'oxygène existe à l'état d'ion dans l'électrolyte, il doit être également caractérisé par un point de dissociation. Or, la potasse contient peu d'ions $\overset{=}{O}$ et beaucoup d'ions $\overline{OH}$. Par conséquent, nous attribuerons le premier coude (le plus faible) aux ions d'oxygène, et le second (le plus prononcé) aux ions d'hydroxyle. Dans l'acide sulfurique, les ions $\overset{=}{O}$ sont en très petit nombre, les ions $\overline{OH}$ un peu plus abondants, et l'accentuation des deux coudes est en rapport avec cette différence.

L'écart entre la force électromotrice de l'élément gazeux oxygène-hydrogène et le point de dissociation de Le Blanc s'explique maintenant sans difficulté. Dans le cas de la chaîne gazeuse, la lame de platine chargée d'oxygène fonctionne, par rapport aux ions d'oxygène, comme électrode réversible, de même qu'une lame de platine chargée d'hydrogène est en état de dégager des ions d'hydrogène. Dans l'électrolyse, toutefois, on travaille jusqu'à dégagement des ions d'hydroxyle, ceux d'hydrogène n'étant mis en liberté que très lentement à cause de leur petit nombre.

Cette manière de voir peut être encore vérifiée par l'expérience suivante.

Si l'on polarise la pointe de platine cathodiquement, les ions d'hydrogène doivent se dégager ; mais si l'on augmente suffisamment la tension, les ions de potassium doivent se dégager à leur tour.

La figure 2 rend compte des phénomènes étudiés par M. Glaser. A 1,08 volt, nous voyons un premier coude qui correspond au dégagement des ions H. A 1,40 volt commence une nouvelle phase, et c'est précisément à ce point que le potassium est mis en liberté, probablement sous forme d'alliage potassium-hydrogène.

Passons au cas de l'acide sulfurique. Nous voyons que, pour cet électrolyte, il n'existe qu'un point de dissociation cathodique, qui correspond au dégagement des ions H. Quant à l'anode, nous y trouvons plusieurs points de dissociation : un pour l'ion O, un second pour l'ion OH, un troisième pour l'ion SO^4 et un quatrième pour l'ion HSO^4. M. Glaser est parvenu à prouver l'existence de tous ces points. La figure 3 nous les montre pour O, OH et SO^4. Quant à celui de l'ion HSO^4 il ne peut être obtenu qu'en solution très concentrée.

On trouvera dans le tableau ci-dessous quelques tensions de dissociation mesurées par M. Nernst pour des concentrations normales.

Tensions de dissociation
pour des concentrations normales

ε_1 (Cathions)		ε_2 (Anions)	
$\overset{+}{\mathrm{Ag}}$	— 0,78	$\overline{\mathrm{I}}$	0,52
$\overset{++}{\mathrm{Cu}}$	— 0,34	$\overline{\mathrm{Br}}$	0,94
$\overset{+}{\mathrm{H}}$	0,0	$\overset{=}{\mathrm{O}}$	1,08*
$\overset{++}{\mathrm{Pb}}$	+ 0,17	$\overline{\mathrm{Cl}}$	1,31
$\overset{++}{\mathrm{Cd}}$	+ 0,38	$\overline{\mathrm{OH}}$	1,68*
$\overset{++}{\mathrm{Zn}}$	+ 0,74	$\overset{=}{\mathrm{SO^4}}$	1,9
		$\overline{\mathrm{HSO^4}}$	2,6

Ces chiffres se rapportent à une concentration normale des ions (formule 3). Si la concentration est réduite au dixième de sa valeur, comme nous l'avons vu précédemment, E augmente de $\frac{0.058}{n}$ volt, n étant la valence chimique des ions considérés. La tension de dissolution de l'hydrogène est absolument négligeable. Comme, d'ailleurs, il faut toujours considérer à la fois l'anode et la cathode, nous pouvons ajouter à toutes les valeurs du tableau ci-dessus un terme quelconque, pourvu qu'il soit le même dans tous les cas.

Les valeurs relatives à $\overset{=}{\mathrm{O}}$ et $\overline{\mathrm{OH}}$ (marquées d'un astérisque) se rapportent à une solution dans laquelle la concentration des ions d'hydrogène est normale. Pour séparer $\overset{=}{\mathrm{O}}$ de même que $\overline{\mathrm{OH}}$ dans une solution de concentration normale, il faut 0,8 volt de plus qu'en solution acide ; et, dans les mêmes conditions, il faut 0,8 volt de moins pour séparer $\overline{\mathrm{H}}$. C'est là une conséquence du calcul basé sur la concentration des ions de l'eau.

Les tensions de dissociation de toutes les combinaisons d'ions peuvent être aisément déduites des chiffres indiqués plus haut. Le bromure de zinc, par exemple, exige pour sa dissociation, en concentration normale :

$$0,94 + 0,74 = 1,68 \text{ volt.}$$

L'acide chlorhydrique exige :

$$1,31 + 0 = 1,31 \text{ volt.}$$

Il est aisé de voir que l'argent et le cuivre sont faciles à séparer l'un de l'autre par l'électrolyse, puisque leurs tensions de dissociation diffèrent d'environ 0,5 volt. La séparation électrolytique de l'iode et du brome paraît également exécutable en principe, de même que celle du brome et du chlore.

Les chiffres précédents permettent encore de voir que non seulement la dissociation électrolytique de l'iodure d'argent en solution normale n'exigerait aucune force électromotrice, mais qu'elle fournirait au contraire 0,26 volt, puisque

$$0,52 - 0,78 = -0,26.$$

C'est là, évidemment, un cas purement hypothétique, puisque l'iodure d'argent est pratiquement insoluble dans l'eau. Mais l'intérêt de ce calcul est précisément de faire prévoir l'insolubilité de l'iodure d'argent stable.

De tout ce qui précède on peut conclure que, pour effectuer une électrolyse avec une force électromotrice aussi voisine que possible de la tension de dissociation théorique, il est nécessaire que les anions et les cathions se trouvent en assez forte concentration.

En solution neutre comme en solution acide, on emploie, d'après le tableau précédent, 1,68 volt pour dégager les ions d'hydroxyle à l'anode et les ions d'hydrogène à la cathode. Mais, dans une solution acide, nous avons très peu d'ions d'hydroxyle, et dans une solution alcaline très peu d'ions d'hydrogène, en sorte qu'avec des forces électromotrices très peu supérieures à 1,68 volt il est impossible de réaliser une électrolyse convenable. Avec l'acide sulfurique, on doit se borner à dégager les ions H et SO^4 ; et de fait, on emploiera une force électromotrice de 1,95 volt. Pour l'électrolyse de la potasse caustique (figure 3), il est facile de voir qu'il faut opérer avec une force électromotrice supérieure à celle qui correspond au coude de la courbe. On emploiera toujours une force électromotrice égale à

$$1,4 + 0,6 = 2,0 \text{ volts.}$$

Par conséquent, bien qu'il soit permis d'admettre avec Le Blanc qu'une dissociation primaire de l'eau est possible, on est obligé de reconnaître qu'en pratique cette dissociation est presque toujours secondaire et accessoire.

On a depuis longtemps cherché à classer les différents métaux d'après la valeur de leur tension de dissociation électrolytique, et à tirer de ce classement des conclusions relatives aux propriétés chimiques des éléments. Les déductions que l'on serait tenté d'établir au simple examen du tableau qui précède risqueraient cependant d'être erronées dans bien des cas. Il serait faux, par exemple, d'en conclure que le cuivre sera toujours précipité par le zinc. Il est essentiel de tenir compte de la concentration des ions, c'est-à-dire d'un des facteurs les plus importants de l'électrolyse, ainsi qu'il apparaît par l'exemple de l'élément Daniell inversé. Ainsi, en se plaçant dans des conditions convenables, on peut arriver à précipiter le zinc par le cuivre.

Des conclusions analogues peuvent être tirées de l'examen des tensions de dissociation des anions. On a déjà observé que le brome peut précipiter l'iode d'une solution d'iodure, de même que le chlore peut précipiter le brome d'une solution de bromure. Les réactions sont les suivantes :

$$Cl^2 + 2Br = Br^2 + 2Cl$$
$$Br^2 + 2I = I^2 + 2Br.$$

Nous voyons, d'autre part, que le chlore doit pouvoir dégager de l'oxygène d'une solution acide, et que, dans les mêmes conditions, il ne pourrait dégager ni du brome ni de l'iode. Or, on sait que la vitesse de dégagement de l'oxygène sous l'action du chlore est extrêmement faible, si on lui compare la vitesse avec laquelle le chlore est capable d'enlever au brome ses charges négatives.

Une des réactions les plus intéressantes est la décomposition de l'eau par les métaux avec dégagement d'hydrogène. Nous trouvons la condition de cette réaction en examinant la *fig.* 1. Les forces électriques indiquées agissent non seulement sur les ions du métal considéré, mais encore sur tous les ions positifs qui pourraient se trouver présents. Le dégagement d'hydrogène doit se produire dès que la pression osmotique des ions d'hydrogène et l'attraction électrique sont suffisantes pour vaincre la tension de dissolution de l'hydrogène sous la pression atmosphérique. Il faut donc que l'on ait :

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 \quad \text{ou bien} \quad \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} > \frac{P_2}{p_2}.$$

Dans cette expression, l'indice $_1$ se rapporte au métal et l'indice $_2$ à l'hydrogène ; n indique la valence chimique du métal considéré.

En définitive, nous voyons donc que la dissociation de l'eau est favorisée par les deux facteurs suivants :

1° Forte pression osmotique des ions d'hydrogène.

2° Forte attraction électrique, par conséquent forte tension de dissolution du métal, et faible contre-pression osmotique des ions de ce métal.

Le *potassium* dissociera toujours l'eau en raison de sa grande tension de dissolution électrolytique, puisque nous ne pouvons ni diminuer assez la pression osmotique des ions d'hydrogène, ni augmenter suffisamment celle des ions de potassium pour empêcher sa dissolution.

Le *zinc* possède une tension de dissolution suffisante pour dissocier l'eau en solution acide ; mais il en devient incapable si nous augmentons la concentration des ions de zinc et diminuons celle des ions d'hydrogène (par exemple, si nous plongeons le métal dans une solution neutre de sulfate de zinc).

En solution fortement alcaline, le zinc est de nouveau capable de dissocier l'eau, bien que la concentration des ions d'hydrogène y soit minime. Mais, dans ce cas, par suite de la formation de zincates, la concentration des ions de zinc diminue considérablement.

En solution fortement chlorhydrique, le *mercure* dégage de l'hydrogène, malgré sa faible tension de dissolution, parce que, dans ce cas, la concentration des ions d'hydrogène est élevée, alors que celle des ions de mercure est faible. (La solubilité déjà faible du chlorure de mercure est encore diminuée par la présence des ions de chlore en grande quantité).

Le *cuivre* en solution dans le cyanure de potassium fournit, malgré l'alcalinité, un fort dégagement d'hydrogène, si l'on a soin d'entourer le métal d'un fil de platine.

Les conditions de dégagement de l'hydrogène par l'action des métaux sur l'eau peuvent être appliquées directement à la précipitation électrolytique des métaux eux-mêmes. Ici encore, les considérations purement chimiques satisfont à la théorie électrolytique et en confirment l'exactitude. La séparation électrolytique du métal s'effectuera le plus facilement lorsque l'on aura

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} < \frac{P_2}{p_2}.$$

Pour l'hydrogène, au contraire, le dégagement sera d'autant plus facile que l'on aura

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_2}} > \frac{P_2}{p_1}.$$

Par conséquent, pour la précipitation électrolytique des métaux, il faut rendre la concentration des ions métalliques aussi grande que possible, celle des ions d'hydrogène aussi faible que possible. Or, la concentration des ions d'hydrogène est, en solution aqueuse, inversement proportionnelle à celle des ions d'hydroxyle. Il faut donc faire en sorte que le produit des concentrations des ions métalliques et des ions d'hydrogène soit maximum. Il existe toutefois, dans ce cas, une limite qui dépend de la solubilité des hydrates métalliques. Si, par exemple, il est impossible de précipiter électrolytiquement le magnésium et l'aluminium de leurs solutions aqueuses, c'est non seulement parce que la tension de dissolution de ces métaux est considérable, mais encore et surtout parce que leurs hydrates sont insolubles dans l'eau. Ces éléments se présentent aux électrodes privés de leurs charges électriques. A l'état d'ions, leurs affinités étaient saturées par des charges électriques ; à l'état de molécules non dissociées, leurs affinités étaient saturées par un composant quelconque. Aux électrodes, ces affinités deviennent donc disponibles.

La pression avec laquelle l'ion se dégage à l'état de gaz, de même que la tension avec laquelle il se dissout dans l'électrolyte, ne dépendent, en somme, que de la tension aux électrodes. En d'autres termes, on peut faire varier à volonté la *masse active*, telle que nous l'avons définie précédemment d'après Guldberg et Waage, en employant des forces électromotrices différentes. Il est donc possible, par exemple, de dégager du chlore à l'anode soit dans un état de dilution extrême, soit sous une pression énorme. Et nous pouvons facilement prévoir que, dans la préparation des produits organiques par voie électrolytique, on parviendra à obtenir tous les dérivés chlorés intermédiaires en faisant varier la tension aux électrodes.

III

La théorie d'Arrhenius sur la dissociation des sels métalliques au sein des solutions est indépendante des divers modes suivant lesquels les ions mis en liberté peuvent réagir les uns sur les autres. Ces réactions des ions présentent cependant une importance considérable, non seulement en elles-mêmes, mais encore et surtout dans les diverses opérations de l'analyse électrochimique. Elles sont d'ailleurs influencées par une foule de circonstances, dont la principale est évidemment la nature même du dissolvant. On peut, comme l'a indiqué M. F. W. Küster (1), considérer trois cas bien distincts.

Le cas le plus général est celui d'une simple dissociation des molécules électriquement neutres en ions au sein d'une solution aqueuse. Et ce qui prouve bien que l'eau est ici le véritable agent de dissociation, c'est que les acides anhydres ont une conductibilité sensiblement nulle, alors que leurs solutions aqueuses constituent les meilleurs conducteurs de seconde classe que l'on connaisse. Malgré cette tendance des sels à se dissocier en ions, on ne saurait songer à utiliser la simple dissolution comme moyen de produire un courant électrique, puisque, dans ce cas, chaque charge d'électricité « positive » appliquée à l'un des ions est neutralisée par une charge équivalente d'électricité « négative » appliquée à l'autre. Par exemple :

$$NaCl = \overline{Na} + \overline{Cl}$$

$$H^2SO^4 = \overline{2H} + \overline{\overline{SO^4}}$$

Le second cas est celui où une substance électriquement neutre absorbe les charges électriques des ions en présence. A son tour, la substance considérée se dissocie donc en ions, tandis que les ions primitifs deviennent électriquement neutres, ou perdent seulement une partie de leur charge s'il s'agit d'ions polyvalents.

Ce deuxième cas est celui de la précipitation d'un métal par un autre métal. L'exemple classique est celui de la précipitation du cuivre, en solution de sulfate, par le fer. Le fer, qui possède

(1) *Zeitsch. f. Elekroch*, 1897, p. 106.

une plus grande affinité électrique que le cuivre, absorbe aux ions de cuivre leur charge électrique. Les ions de cuivre passent donc à l'état d'atomes ordinaires qui se précipitent en raison de leur insolubilité dans l'eau, tandis que les atomes de fer, chargés électriquement, se dissolvent à l'état d'ions.

$$\overset{=}{\text{Cu}} + \text{Fe} = \text{Cu} = \overset{=}{\text{Fe}}$$

Ici, les deux phénomènes essentiels, c'est-à-dire l'absorption et la perte de charges électriques, peuvent être séparés dans l'espace. La réaction pourra donc être utilisée comme source d'énergie électrique. Supposons que, dans un vase renfermant une solution moyennement concentrée de sulfate de soude, on plonge une lame de fer et une lame de cuivre, la première étant disposée à la partie supérieure du liquide et la seconde à la partie inférieure. En réunissant les deux lames à un galvanomètre, on n'observera aucun courant. Si maintenant l'on baigne la lame inférieure dans une solution cuivrique, en projetant simplement quelques cristaux de sulfate de cuivre au fond du vase, l'aiguille du galvanomètre donnera une forte déviation, caractéristique de la formation d'un courant. On pourra observer, d'autre part, que la lame de fer se dissout peu à peu, tandis que le cuivre se précipite en quantité équivalente. En effet, les ions de cuivre qui se séparent sous forme d'atomes ordinaires transmettent au fer leurs charges électriques par l'intermédiaire du fil conducteur ; les ions de fer, chargés à leur tour électriquement, se dissolvent. Cet échange s'accomplit sans l'intermédiaire des ions $\overset{=}{\text{SO}^4}$ dont la présence n'est indispensable que parce qu'elle fournit un moyen de maintenir en solution un plus grand nombre de cathions.

Prenons maintenant le cas d'une perte *partielle* de charge électrique par les ions d'un électrolyte. Le plus simple est celui de la réduction des ions ferriques en ions ferreux.

$$3\overset{\equiv}{\text{Fe}} = \text{Fe} = 2\overset{=}{\text{Fe}}$$

Dans l'appareil décrit plus haut, rempli cette fois d'une dissolution de sel marin, plaçons à la partie supérieure du liquide une lame de fer et à la partie inférieure une lame de platine. L'aiguille du galvanomètre reste immobile. Si nous projetons au fond du vase une petite quantité de perchlorure de fer solide, nous observons aussitôt la formation d'un courant (¹). De même que tout à l'heure, les ions ferriques transmettent un tiers de leur charge aux atomes de fer de la lame. Ceux-ci fournissent des ions ferreux, et l'échange se poursuit tant qu'il reste des ions ferriques en solution.

Un cas absolument contraire, mais non moins intéressant, est celui dans lequel une substance, pour se transformer elle-même en ions, cède une nouvelle charge à des ions déjà existants et de signe contraire. Tout d'abord, il est évident que cette réaction n'est pas réversible.

On sait que le chlorure ferrique décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, et que, d'autre part, l'iode est absorbé par les sels ferreux avec formation de sels ferriques correspondants (²). La réaction

$$\overset{=}{\text{Fe}} + \text{I} \rightleftarrows \overset{\equiv}{\text{Fe}} + \overset{-}{\text{I}}$$

peut s'effectuer dans un sens comme dans l'autre. On doit donc pouvoir obtenir un courant électrique, aussi bien en garnissant d'iode et de sel ferreux des électrodes inattaquables, qu'en faisant réagir directement un sel ferrique et des ions d'iode. L'expérience suivante, imaginée par M. Küster, permet d'éclaircir ce point.

L'appareil se compose d'un grand cristallisoir dans lequel on a placé deux petites soucoupes. On verse dans ce récipient une solution moyennement concentrée de chlorure de potassium, de telle manière que le niveau du liquide dépasse à peine le bord des soucoupes. Chacune de celle-ci contient une lame de platine servant d'électrode. Dans l'une des soucoupes on laisse tomber quelques cristaux d'iode ; dans l'autre on fait couler, au moyen d'un entonnoir, une solution concentrée et fraîchement préparée de chlorure ferreux. La déviation du galvanomètre indique aussitôt que l'appareil fonctionne comme une pile dont l'iode forme le pôle positif. L'iode, en passant à l'état d'ions, absorbe des charges négatives ; mais la quantité d'électricité positive *équivalente* passe à l'autre électrode par l'intermédiaire du conducteur, et transforme les ions ferreux en ions ferriques.

Cet échange est limité. Il s'accomplit jusqu'à ce que le rapport $\frac{\text{ions ferreux}}{\text{ions ferriques}}$ et le rapport $\frac{\text{iode élémentaire}}{\text{ions d'iode}}$ aient atteint une certaine valeur. Mais si nous dépassons cette valeur, en augmentant par exemple la concentration des ions d'iode au moyen d'une addition d'iodure de potassium à l'électrode d'iode, l'échange est inversé, et il en est de même du sens du courant. Les ions fer-

(1) F. W. Kuster. — *Zeitschr. f. Elektr.*, III, 383.
(2) Voir les recherches de Seubert. — *Zeitschr. für anorg. Chemie.*

riques précédemment formés à l'anode céderont à nouveau leur troisième charge, et ramèneront une partie des ions d'iode à l'état d'iode élémentaire. L'aiguille du galvanomètre indiquera une déviation inverse de la précédente.

Un échange analogue peut s'opérer entre des anions et des substances fournissant des anions. Voici, à ce sujet, une expérience caractéristique.

Dans un tube en H contenant une solution de chlorure de potassium plongent deux électrodes de platine qui pénètrent dans l'appareil par la partie inférieure des deux tubes verticaux. Si l'on place un peu de brome à l'une des électrodes, l'aiguille du galvanomètre reste immobile. Mais si l'on ajoute un cristal d'iodure de potassium à l'autre électrode, la déviation du galvanomètre indique que l'appareil fonctionne comme une pile dont le brome constitue le pôle positif. Le brome se dissout à l'état d'anions chargés négativement ; mais les charges positives correspondantes passent par l'intermédiaire du conducteur à l'autre électrode où elles neutralisent les charges négatives des ions d'iode. Ceux-ci passent donc à l'état d'iode élémentaire, et la solution se colore en brun.

M. Küster a étudié un troisième cas de formation des ions. C'est celui dans lequel une substance électriquement neutre donne naissance à des cathions en même temps qu'une autre substance fournit une quantité *équivalente* d'anions. Tel est le cas de la dissolution simultanée du fer et de l'iode dans l'eau. Comme ,d'ailleurs, la formation des ions de fer et celle des ions d'iode peuvent être séparées dans l'espace, la réaction peut être utilisée comme source d'énergie électrique. L'expérience peut être faite au moyen d'une cellule électrolytique renfermant une dissolution de chlorure de potassium. A la partie supérieure plonge verticalement une lame de fer. La lame de platine qui forme l'autre électrode est placée horizontalement au fond du vase. A cet état, le fil qui relie les deux lames métalliques n'est traversé par aucun courant. Mais si l'on vient à déposer un cristal d'iode sur l'électrode de platine, l'aiguille du galvanomètre indique la formation d'un courant dont le sens est dirigé de l'iode au fer.

Telles sont les trois conditions générales de formation des ions au sein d'un électrolyte. En réalité, ces conditions ne se présentent presque jamais isolément ; elles se combinent de façons fort différentes suivant les cas. Néanmoins, ces données élémentaires sur la formation des ions permettent de concevoir, dans une certaine mesure, les réactions que peuvent exercer ces ions les uns sur les autres ou sur des substances étrangères.

Dans une solution soumise à l'électrolyse, les ions positifs et négatifs se forment en quantités électriquement équivalentes. Et ceci explique d'une façon très claire pourquoi les ions de fer qui prennent naissance par dissolution du chlorure ferrique ne sont pas identiques aux ions de fer que fournit la dissolution du chlorure ferreux, puisque, pour chaque atome de fer mis en jeu, trois ions de chlore se dégagent dans le premier cas, et deux seulement dans le second. L'ion de fer du perchlorure doit donc posséder une charge positive équivalente aux trois charges négatives des ions de chlore correspondants, tandis que les deux charges positives de l'ion de fer engendré par le protochlorure suffisent à contrebalancer les deux charges négatives des ions de chlore. L'ion ferrique $\overset{\equiv}{Fe}$ et l'ion ferreux $\overset{=}{Fe}$ diffèrent donc l'un de l'autre *électriquement* et *analytiquement*, bien que leur origine, l'atome de fer, soit identique.

Il faut maintenant remarquer que, pour les concentrations ordinairement réalisées dans la pratique, aucun électrolyte n'est intégralement dissocié en ses ions constituants. Prenons, par exemple, le cas de l'acide chlorhydrique. Si l'on dissout cet acide dans l'eau, il tend à s'établir un état d'équilibre entre l'acide non dissocié, les ions de chlore et les ions d'hydrogène

$$HCl \rightleftarrows \overline{H} + \overline{Cl}$$

Dans tous les cas, la proportion de substance dissociée dépendra de la nature du solvant et de la concentration de la dissolution. M. Küster a décrit, à ce sujet, une expérience tout à fait typique. La voici :

Une solution saturée d'acide chlorhydrique dans le toluène est placée dans une cellule munie de deux électrodes en platine. Cette cellule fait partie d'un circuit formé par un galvanomètre et une source d'électricité telle qu'une batterie d'accumulateurs. On n'observe aucune déviation du galvanomètre, même en maintenant aux électrodes une différence de potentiel de 72 volts. Il faut donc en conclure que, dans les conditions de l'expérience, les véhicules naturels du courant, les ions, n'existent pas.

Les ions caractéristiques d'un acide sont évidemment ceux d'hydrogène. Puisque ces ions font défaut dans le cas actuel, on est en droit de supposer que l'acide chlorhydrique, à l'état de dissolution dans le toluène, ne jouit pas des propriétés d'un acide véritable. Et de fait, si l'on projette dans cette solution un peu de craie pulvérisée, on n'observe aucun dégagement gazeux. Mais si l'on ajoute de l'eau, l'acide carbonique est mis aussitôt en liberté et le galvanomètre accuse une forte déviation. La solution est devenue conductrice.

Ce n'est pas seulement la nature du dissolvant qui influe sur la dissociation des ions ; la nature de l'électrolyte lui-même est d'une importance au moins égale. Si l'on compare différents acides en solutions aqueuses *équivalentes*, on constate que leur faculté de conduire le courant est précisément en rapport avec le degré d'activité qu'ils présentent comme acides. En d'autres termes, un acide est d'autant plus conducteur qu'il est plus *fort*. Et, cette fois encore, les deux propriétés s'expliquent par une même cause : la dissociation plus ou moins complète des ions d'hydrogène.

Voici un exemple très simple qui suffit à prouver que la quantité absolue d'acide en solution est d'importance nulle au point de vue de l'activité chimique : Prenons une série de tubes à essais contenant le même volume d'eau colorée en jaune au moyen d'orangé de méthyle. Saturons d'acide carbonique le contenu du premier tube. L'eau absorbant son propre volume d'acide carbonique, la solution obtenue sera à peu près décinormale. Or, malgré cette concentration relativement considérable, le liquide se colore à peine en rouge. Si, dans le second tube, nous laissons tomber quelques gouttes seulement d'acide acétique, de manière à réaliser une solution centinormale, la teinte du liquide passe immédiatement au rouge vif. Dans le second cas, l'acide est donc plus *actif* que dans le premier.

Le degré de dissociation des ions est encore influencé par la présence, dans l'électrolyte, de substances étrangères dissoutes.

Considérons un acide HX, dissocié en totalité ou partie, mais dans l'état d'équilibre exprimé par le schéma

$$HX \rightleftarrows \overline{H} + \overline{X}$$

D'après la loi d'action des masses, cet équilibre sera rompu si l'on introduit un nouveau terme dans l'un des membres de l'égalité. Supposons, par exemple, que l'on augmente la concentration des anions X. Celle des cathions devra décroître par une recombinaison des ions jusqu'à ce que, grâce à l'accroissement de concentration de l'acide non dissocié, l'équilibre soit de nouveau rétabli.

Reprenons l'égalité.

$$HX \rightleftarrows \overline{H} + \overline{X}$$

et appelons :

c, la concentration de l'acide HX non dissocié ;
a, la concentration des cathions H ;
b, la concentration des anions X.

Nous avons :

$$c \times k = a \times b$$

k, étant une constante pour chaque électrolyte.

Pour un acide faible, c'est-à-dire dans lequel la proportion d'ions dissociés n'est pas considérable, c sera très grand par rapport à a et b, et se rapprochera sensiblement de la concentration totale C de l'acide considéré. Si maintenant l'on augmente b par l'introduction de nouveaux anions X, c ne peut croître que faiblement, puisqu'il reste toujours inférieur à C. Pour que l'équilibre subsiste, il faut donc réaliser une diminution de a égale à l'augmentation de b.

Ces conditions peuvent être étudiées expérimentalement au moyen des solutions d'acide carbonique et d'acide acétique dont nous parlions tout à l'heure. Dans la solution carbonique légèrement teintée en rose laissons tomber une trace de bicarbonate de soude. La dissociation s'effectue d'après le schéma

$$NaHCO^3 \rightleftarrows Na + HCO^3$$

et l'acide carbonique H^2CO^3 se scinde suivant l'équation

$$H^2CO^3 \rightleftarrows \overline{H} + \overline{HCO^3}$$

L'accroissement d'ions HCO^3, déterminé par l'addition de bicarbonate de soude au liquide, représente un accroissement de b, qui correspond lui-même à une diminution de a. En d'autres termes, la concentration des ions d'hydrogène doit diminuer, et, avec elle, l'activité chimique de l'acide. On constate, en effet, que l'addition d'une trace de bicarbonate de soude suffit à ramener le liquide à sa teinte jaune primitive.

Les choses se passent d'une façon analogue avec l'acide acétique. Toutefois, cet acide étant plus fort que l'acide carbonique, il faudra évidemment employer une plus grande quantité de bicarbonate de soude pour ramener le liquide à la teinte jaune (1).

(1) Cette action de l'acétate de soude sur l'acide acétique se retrouve, avec une analogie curieuse, dans certaines précipitations appliquées en chimie analytique. Si l'on ajoute une solution d'hydrogène sulfuré à une dissolution étendue d'acétate de fer, le fer se précipite à l'état de sulfure. En acidifiant au préalable la liqueur au moyen d'acide acétique, la précipitation n'a pas lieu ; mais, si l'on vient à ajouter au mélange une certaine quantité d'acétate de soude, le sulfure de fer apparait aussitôt, bien que la proportion d'acide libre soit restée la même dans les deux cas.

Tout autre est le cas des acides forts. L'équation

$$c \times k = a \times b$$

leur est toujours applicable. Mais ici, en raison même de la forte dissociation des ions, c est toujours faible par rapport à a, et ce dernier facteur est lui-même sensiblement égal à C Si b vient à varier, l'équilibre ne peut être rétabli qu'en réalisant une variation correspondante de c. On pourra donc introduire des anions X sans altérer sensiblement la proportion relative des ions d'hydrogène. En d'autres termes, un acide fort, additionné d'un de ses sels neutres, conservera toute son activité chimique. Et, en effet, si on laisse tomber une goutte d'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse d'orangé de méthyle, le liquide se colore fortement en rouge. En ajoutant à ce liquide du chlorure de sodium, la coloration persiste malgré la présence d'un grand excès d'ions de chlore.

A ce point de vue, l'acide sulfurique est déjà plus faible que l'acide chlorhydrique. En l'additionnant de grandes quantités de sulfate de soude, on peut observer que son activité décroît sensiblement.

Une première conséquence de tous ces faits est la suivante : *En général, la solubilité d'un électrolyte sera diminuée lorsqu'on introduira dans la solution l'un des ions qui prennent naissance par dissociation de cet électrolyte* [1].

Prenons, par exemple, une solution saturée de chlorure de plomb renfermant un excès de sel non dissous. La partie liquide renferme à la fois du chlorure de plomb $PbCl^2$ non dissocié et les ions Pb et Cl. Nous avons donc ici un double équilibre : 1° équilibre entre le sel dissous et le sel non dissous ; 2° équilibre entre l'ensemble de ces deux parties et les ions dissociés :

$$PbCl^2 \rightleftarrows \overset{=}{Pb} + 2\overset{-}{Cl}$$

Introduisons dans le liquide une certaine quantité de chlorure de sodium en solution. Le liquide étant saturé de chlorure de plomb, il est clair que toute nouvelle quantité de ce sel *non dissocié* qui tendrait à se former ne pourra se dissoudre. Or, l'équilibre indiqué par le schéma précédent est rompu, puisque l'introduction de chlorure de sodium correspond à une augmentation des ions de chlore dissous. Ces ions de chlore dissous donneront avec les ions de plomb dissous une certaine quantité de chlorure de plomb *non dissocié* :

$$\overset{=}{Pb} + 2\overset{-}{Cl} = PbCl^2$$

de même que, dans un exemple précédent, nous avions vu les ions d'hydrogène et les anions d'un radical acide reformer l'acide lui-même. Dans le cas actuel, puisque la liqueur était déjà saturée de chlorure de plomb, toute nouvelle quantité de ce sel qui prend naissance se précipite aussitôt.

Parmi les réactions mutuelles qui présentent le plus d'intérêt, il faut encore citer celles dans lesquelles les ions réagissent sur d'autres ions ou sur des molécules indépendantes, pour former de nouveaux ions. La connaissance de ces réactions a jeté une certaine lumière sur un grand nombre de faits chimiques observés depuis longtemps et dont l'analyse sait très bien tirer parti.

Les sels de cuivre, par exemple, fournissent un certain nombre de réactions qui peuvent être considérées comme caractéristiques du cuivre, puisque l'ion de cuivre est précisément le seul qui soit commun à tous ces sels. D'autre part, nous connaissons quelques composés du cuivre qui ne présentent pas les réactions de ce métal, et nous sommes en droit d'en conclure que les solutions de ces sels ne renferment pas d'ions de cuivre ou n'en renferment que très peu, bien qu'elles renferment d'une façon certaine le métal *cuivre*. Et, en effet, dans ce cas, le cuivre n'existe pas à l'état d'ion individuel, mais comme partie constitutive d'un autre ion complexe. Comme conclusion logique, on peut admettre que, *dans une solution de sel métallique, les réactions chimiques anormales correspondent à des propriétés électriques anormales*,

Prenons le cas de la liqueur de Fehling. On sait que cette liqueur se comporte d'une façon anormale au point de vue chimique, puisque la plupart des réactifs du cuivre n'y décèlent pas la présence de ce métal. Il reste donc à prouver qu'elle se comporte également d'une façon anormale au point de vue électrique. Cette preuve a été fournie par M. Küster de la façon suivante :

L'appareil se compose de deux tubes en U qui reçoivent chacun deux liquides différents. Dans le premier, on introduit d'abord une solution de sulfate de cuivre, puis, avec précaution, une solution de sulfate de soude en quantité égale dans les deux branches. Le second tube reçoit de même une certaine quantité de liqueur de Fehling à la partie inférieure et une solution de sel de Seignette à la partie supérieure. Les deux tubes sont montés en tension et reliés à une source électrique quelconque.

Le circuit étant fermé, on observe au bout d'une certain temps que la zone bleue du sulfate de cuivre se déplace dans le sens positif, c'est-à-dire, comme on devait s'y attendre, que les ions

(1) Nernst. — *Zeits. für physik. Chem.*, IV, 372.

de cuivre fonctionnent comme cathions. Dans le second tube, au contraire, la zone bleue se déplace en sens inverse. En d'autres termes, l'ion de cuivre, qui n'est plus précipitable par les alcalis ou les carbonates alcalins, ne fonctionne plus comme cathion, mais bien comme partie constitutive d'un anion complexe coloré en bleu.

L'absence d'ions de cuivre, ou, pour parler plus exactement, l'extrême dilution des ions de cuivre dans la liqueur de Fehling, peut être encore prouvée électriquement par l'expérience suivante.

L'appareil se compose d'un cristallisoir en verre rempli d'une solution d'acétate de soude. Au fond du cristallisoir on place deux soucoupes de porcelaine sur lesquelles reposent respectivement une électrode de cuivre et une électrode de plomb. En intercalant un galvanomètre dans le circuit qui relie ces deux électrodes, on n'observe l'existence d'aucun courant. On projette alors quelques cristaux d'acétate de plomb dans la soucoupe qui contient l'électrode de plomb, et quelques cristaux de sulfate de cuivre dans l'autre. La déviation du galvanomètre indique aussitôt que le plomb se dissout à l'état d'ion, tandis que les ions de cuivre se précipitent à la surface de l'électrode de cuivre.

La force électromotrice de l'élément ainsi formé est très sensiblement égale à

$$\varepsilon = \frac{0,0002}{2} \text{T} \left[\log \frac{\text{P}_a}{p_a} - \log \frac{\text{P}_b}{p_b}\right] \text{volts.}$$

Dans cette formule

P_a = tension de dissolution du plomb
P_b = » » du cuivre.
p_a = pression osmotique des ions de plomb
p_b = » » » de cuivre.

Si, comme nous le supposons, la liqueur de Fehling ne contient que très peu d'ions de cuivre, la pression osmotique de ces ions (p_b) sera extrêmement faible. Le quotient $\frac{\text{P}_b}{p_b}$ sera donc très grand, et il en sera de même de log. $\frac{\text{P}_b}{p_b}$ qui sera certainement supérieur à log. $\frac{\text{P}_a}{p_a}$. Dans ces conditions, nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{c} \log. \frac{\text{P}_a}{p_a} - \log \frac{\text{P}_b}{p_b} < 0 \\ \varepsilon < 0 \end{array} \right.$$

En d'autres termes, le sens du courant doit varier, suivant que le cuivre se trouve à l'état de sulfate ou à l'état de tartrate double. Et, en effet, si on laisse tomber un peu de sel de Seignette et de potasse caustique dans la soucoupe qui contient l'électrode de cuivre, le galvanomètre indique aussitôt que le courant a changé de sens. Le plomb se précipite et le cuivre se dissout. Au seul point de vue chimique, ce phénomène présente déjà un intérêt considérable.

La déviation du galvanomètre permet d'ailleurs de constater que le courant inversé est assez faible. La raison en est que, dans la liqueur de Fehling, la concentration des ions de cuivre n'est pas nulle. Si, par un artifice quelconque, cette concentration est encore réduite, on doit s'attendre à voir augmenter l'intensité du courant. Il suffit, pour réaliser cette condition, de laisser tomber un fragment de cyanure de potassium dans la soucoupe qui contient l'électrode de cuivre.

Nous avons choisi, parmi les expériences de M. Küster, celles qui semblent se prêter le mieux à une généralisation scientifique. En fait, cet ensemble de travaux ne constitue rien moins qu'une vérification des hypothèses d'Arrhenius, et si la théorie de la dissociation électrolytique entrait aujourd'hui dans la catégorie des lois naturelles, nous pourrions admettre, comme suffisamment démontrées, les deux conclusions suivantes :

1° *Puisque les ions sont indépendants les uns des autres, peu importe leur mode d'accouplement avant la dissociation. Les propriétés d'une solution saline à la dilution limite doivent devenir la somme des propriétés des deux ions, et ces propriétés doivent être strictement additives.*

[Kohlrausch a déja démontré que la valeur limite de la conductibilité électrique est une quantité additive. Il en serait de même, d'après les observations de Richards, pour la chaleur de formation des sels en solution diluée].

2° *Les ions possèdent seuls une activité chimique. Par conséquent, dès qu'un élément existe en solution, non pas à l'état d'ion simple, mais comme partie constitutive d'un ion complexe, il ne possède plus les propriétés caractéristiques de cet élément.*

La loi qui lie entre elles la composition atomique et la tendance à la dissociation n'est pas encore connue. Sa découverte, dont on ne saurait douter, apportera de précieux éclaircissements sur toutes les questions de dynamique chimique et d'affinité.

CONSTITUTION ET FORMATION DES BAUXITES

Par **M. G. L. Bourgerel.**

Divers articles ayant été publiés dans ce journal sur l'alumine et ses sels, ainsi que sur l'aluminium, il peut être intéressant pour le lecteur d'avoir quelques renseignements sur la bauxite qui est la roche la plus propre à l'extraction de l'alumine, en France tout au moins.

On trouve, en effet, dans le midi de la France et principalement dans le Var des gisements importants de cette roche.

Diverses variétés sont à signaler : les bauxites rouges dont la composition chimique se tient dans les données suivantes :

Al^2O^3	= 62 % variant jusqu'à	50 %	
Fe^2O^3	= 24 % » »	28 %	
SiO^2	= 1 % » »	7 %	l'acide titanique remplaçant la silice.
TiO^2	= 0,10 » »	4 %	
Vanadium	= traces » »	traces	
Chrome	= traces » »	traces	
etc.	= traces » »	traces	
H^2O	= 12 % » »	13 %	

Les bauxites blanches ayant les teneurs ci-dessous :

Al^2O^3	= 74 % variant jusqu'à	65 %	
Fe^2O^3	= 0,25 » »	3 %	
SiO^2	= 12 % » »	18 %	l'acide titanique remplaçant la silice en partie.
TiO^2	= variable » »	—	
H^2O	= 14 % » »	—	

Puis une foule de variétés intermédiaires, nuancées de couleurs diverses telles que lie de vin, violacées, nuance vinaigre, jaunâtres, brunes foncées, chocolat, noires même.

Toutes ces bauxites ont la même texture : ce sont des grains plus ou moins ferrugineux à forme arrondie, noyés dans un ciment moins ferrugineux que les grains. La silice, au contraire, se trouve surtout dans le ciment et beaucoup moins dans les grains.

La roche est compacte et dure et ne se délite pas à l'eau. Dans les parties qui sont en affleurement, exposées à l'action de la gelée, et même par suite d'un simple séchage à l'air et au soleil, la roche se divise d'elle-même en petits fragments ayant la forme du prisme oblique sous des angles assez variables. Ce sont d'ailleurs les meilleures qualités de bauxite qui subissent ce morcellement, aussi bien pour la variété blanche que pour la rouge, et les fragments sont en général, très riches en ciment et très pauvres en nodules ferrugineux. Cette dernière variété, relativement rare, donne à l'analyse très peu de silice pour les bauxites rouges, et le maximum d'alumine ; tandis que, pour les bauxites blanches, elle donne toujours beaucoup d'alumine, mais surtout très peu de fer.

On peut extraire, des carrières, des blocs de plusieurs décimètres cubes de cette bauxite presque exclusivement formée de ciment, ne contenant que quelques rares nodules ferrugineux, très peu arrondis, et dont certains ont les faces planes et rappellent la forme des cristaux de spath. La cassure de cette belle variété est conchoïdale.

Sans examiner les méthodes d'analyse publiées jusqu'ici, qu'il me soit permis de signaler en passant qu'elles sont très délicates en ce qui concerne le dosage de la silice et de l'acide titanique, et très sujettes à erreur.

Les bauxites blanches et rouges, de qualité supérieure, c'est-à-dire les plus riches en alumine et contenant le minimum de fer pour les blanches, et les plus riches en alumine et contenant le minimum de silice pour les rouges, sont utilisées : les premières pour la fabrication du sulfate d'alumine et autres sels par attaque directe à l'acide, les dernières pour la fabrication de l'alumine par des procédés plus ou moins compliqués.

La majeure partie de cette bauxite est exportée ; et, malheureusement, c'est en France qu'on en consomme le moins jusqu'à présent. Les qualités intermédiaires entre la blanche et la rouge sont surtout utilisées dans la fabrication des produits réfractaires, en les mélangeant après calcination préalable à des argiles réfractaires plastiques, de façon à obtenir des briques à haute teneur en alumine ; mais comme les fabricants de produits réfractaires se sont peu inquiété jusqu'à présent du rôle de l'oxyde de fer, et surtout de l'acide titanique, ils n'ont fait avec ces bauxites de qualité intermédiaire que des produits chers et inférieurs comme durée à ceux qu'on faisait par le simple mélange d'argiles réfractaires cuites et crues, ceci à cause de l'acide titanique et du fer qui donnent en combinaison avec l'alumine, des produits très fusibles ; de telle façon que la bonne qualité due à l'augmentation de la teneur en alumine dans ces produits, qui, théoriquement, aurait pu donner des briques basiques, s'est trouvée souvent plus que balancée par l'effet nuisible de TiO^2 et de Fe^2O^3.

On a fait diverses hypothèses pour expliquer la formation géologique de la bauxite. On a trouvé que cette roche avait l'allure filonienne ; on a pensé aussi qu'elle était dûe à l'action de sources hydro-thermales.

Il semble, au contraire, très rationnel d'attribuer cette formation à un dépôt purement sédimentaire. Il est, en effet, à remarquer que les bauxites sont comprises entre deux couches calcaires dans des terrains de sédiment.

On trouve même que les calcaires dont la formation est postérieure à celle de la bauxite ont pris, en se solidifiant, l'empreinte et le moulage des fractures de la bauxite en voie de séchage. L'hypothèse du filon est donc à écarter.

On trouve au sein même des bauxites des blocs de calcaire roulés qui ne tiennent ni au toit ni au mur et ont été transportés au sein même de la roche alors qu'elle était probablement à l'état pâteux, car ces blocs sont entourés de bauxite de toutes parts.

Dans l'exploitation des bauxites, on ne trouve pas de couches en place et stratifiées, ou, à proprement parler, continues ; ce sont les accidents qui prédominent. Ces couches à composition chimique constante ont été remaniées et bouleversées les unes sur les autres au fur et à mesure de leurs formations successives, alors que la matière était pâteuse, car lorsqu'on veut suivre une de ces couches, on trouve qu'elle forme les circonvolutions les plus bizarres, au sein de la masse, et qu'elle se replie souvent sur elle-même dans tous les sens.

Des amas d'excellente matière se trouvent au milieu d'une masse de bauxite médiocre et réciproquement.

Dans ces conditions, il est à supposer que la bauxite est due à la formation, au sein des eaux, d'un précipité d'alumine plus ou moins gélatineux, de silice et de sesquioxyde de fer.

La quantité d'eau que contient la roche permet de conclure qu'au moins la plus grande partie de l'alumine qu'on y rencontre est à l'état d'alumine monohydratée, tandis que tous les précipités d'alumine obtenus par voie humide sont très hydratés, et, pour le moins, tri-hydratés.

On peut affirmer que le précipité qui a donné naissance à la bauxite s'est formé à une température élevée. On peut, en effet, s'assurer par une expérience de laboratoire qu'en chauffant à 350° C environ de l'alumine gélatineuse à trois molécules d'eau, on la transforme en alumine à une molécule d'eau comme celle de la bauxite. Il est donc très vraisemblable d'admettre que la bauxite s'est formée par voie de dépôt au fond d'une vaste cuvette fortement chauffée, et l'hypothèse de la formation due à des sources hydro-thermales est à rejeter, car l'existence des blocs de calcaire roulés et posés au sein de la masse la rend inadmissible.

Pour que ces blocs aient pu rester au sein de la bauxite, il a fallu que la pâte fut assez résistante au moment où ils y ont été roulés, pour qu'ils n'aient pas pu la traverser et rouler au fond.

On peut supposer que des eaux très chargées de chlorures divers, et en particulier de chlorure d'aluminium et de chlorure de fer sont arrivées dans cette immense cuvette, où elles ont rencontré des calcaires qui, subissant une forte élévation de température, étaient à l'état de chaux décarbonatée ; dès lors, le chlorure d'aluminium et le chlorure de fer se sont précipités au contact de la chaux dans la solution très chaude et concentrée.

Les eaux s'évaporant, le précipité a pris une certaine consistance. D'autres pluies abondantes, comme celles des périodes géologiques, ont rempli à nouveau la cuvette après avoir lavé des terrains chargés de chlorures divers, et ont donné naissance à un nouveau précipité d'une composition un peu différente du premier ; et ainsi de suite, chaque arrivée nouvelle d'eaux chlorurées formant un précipité et troublant la stratification du précipité précédent par la violence des courants qu'elle déterminait.

Enfin, le précipité suffisamment chauffé et ayant acquis sa consistance rocheuse s'est trouvé lavé des chlorures solubles. De la même façon, la chaux, s'il y en avait en excès, s'est carbonatée ou a été dissoute dans les eaux pluviales chargées d'acide carbonique.

En un mot, cette hypothèse correspond bien à ce qu'on rencontre dans les gisements de bauxite et à l'allure des couches dont la puissance varie depuis quelques mètres jusqu'à plus de 50 mètres.

Elle explique facilement aussi la présence des grains de sesquioxyde de fer, si l'on suppose que ce sont des cristaux de carbonate de fer ou de fer spathique qui, roulés et entraînés par les eaux ont été jetés au milieu du précipité en voie de formation, et se sont transformés peu à peu en sesquioxyde de fer à la faveur de la température élevée de la solution concentrée où ils se trouvaient, certains grains ayant même conservé, dans les endroits moins agités où ils ont été roulés, la forme primitive des cristaux de fer carbonaté.

Cette même hypothèse explique aussi facilement la présence de la silice, de l'acide titanique, du vanadium et autres corps étrangers.

Il serait à désirer que des recherches fussent continuées dans cette voie pour achever d'élucider la question.

SUR LA QUESTION DES DIAZOIQUES

Par **M. C. W. Blomstrand** [1].

Renvoyant à quelques mémoires parus dans ces dernières années (1893-1895) et à un résumé paru dans le *Journal für praktische Chemie*, 1895, 53, 169 [2] dans lesquels j'ai essayé d'approfondir le mécanisme de la conception des diazoïques exprimée depuis longtemps par Griess, je me permets d'y ajouter quelques remarques. Ces remarques se rapportent aux questions si agitées dans ces derniers temps, et en particulier à la polémique ininterrompue depuis quelques années entre les chimistes diazoïstes Bamberger et Hantzsch ; et je le fais, bien que ce ne soit que depuis le commencement de 1896, c'est-à-dire depuis l'époque de l'apparition du premier mémoire mentionné, que se sont fait jour les isoméries et les diverses manières de voir relatives à leur cause.

Les détails de cette polémique, dans laquelle se reflètent les dernières phases du développement de la chimie des diazoïques, sont connus de tous et de mémoire encore fraîche. Avant d'aller plus loin, je veux exposer quelques remarques préliminaires d'une nature plus générale.

Il faut établir une différence entre les deux chimistes particulièrement distingués entre lesquels s'est produite la polémique. C'est la recherche de formes isomériques qui a conduit tout d'abord Hantzsch à choisir les diazoïques comme sujet de ses recherches théoriques et expérimentales pour ouvrir un nouveau champ à sa stéréochimie de l'azote. Au contraire, Bamberger était depuis longtemps occupé à étudier les diazoïques expérimentalement dans leurs multiples réactions et dans différentes directions, (le fascicule 5 de *Berichte* 1896 renferme déjà sa vingtième communication sur les diazoïques) avant d'avoir l'occasion (tout d'abord dans son onzième mémoire sur ce sujet) d'intervenir comme défenseur de l'isomérie de structure vis-à-vis de Hantzsch.

Relativement aux isomères découverts par Hantzsch lui-même (l'isomérie reconnue d'abord par Schraube et Schmidt s'expliquait autrement) Bamberger s'assigne comme tâche de prouver leur non existence (le diazoamidobenzène instable n'était supposé tel que par erreur, les acides diazosulfoniques pouvant être constitués différemment dans la partie sulfonée) ; ensuite, après avoir accepté leur existence, il ne resta pas longtemps sans penser, comme je l'avais fait moi-même, que la cause de l'isomérie pouvait résider dans une structure différente des groupes diazotés en tant que *diazo* et *azo* $\overset{V}{Az}\overset{III}{Az}$ ou $\overset{III}{Az}\overset{III}{Az}$ et il effectua des recherches très complètes pour approfondir cette manière de voir.

Une autre différence essentielle se montre d'une manière curieuse : tandis que Bamberger établit sa démonstration, comme cela s'est toujours fait, par une voie purement chimique, Hantzsch au contraire (*Berichte*, 1896, 1807) part de cette supposition particulière que « les réactions chimiques seules ne prouvent rien, et surtout dans les cas douteux pour les combinaisons diazoïques et les combinaisons azotées » et emploie par suite exclusivement les méthodes de la physicochimie moderne.

Il ne peut être question d'entrer plus avant dans ce sujet. Cependant, il faut bien remarquer que cette nouvelle forme de chimie qui prend pour base les lois physiques récemment découvertes ne diffère pas essentiellement de la forme habituelle, ou du moins n'est pas aussi incompatible avec elle qu'on pourrait le conclure des mémoires cités plus haut. Si, par exemple, on met *ion* à la place du vieux mot *radical*, *dissociable* à la place de *mobile* et *permutable* ; *complexe* à la place d'*association* ; sans méconnaître la signification précise de la généralisation scientifique qui est exprimée par le nom nouveau, nous pouvons cependant ajouter non moins facilement : de même que les notions chimiques de la fixation desquelles il s'agit ici ne sont rien moins que nouvelles au fond, de même, relativement aux questions de constitution comme celle qui nous occupent, les conclusions tirées des expériences conduites à la manière ancienne ne sont ni sans valeur, ni entachées d'erreur *a priori* vis-à-vis des conclusions tirées de la détermination des ions. On ne peut en aucune manière empêcher d'atteindre par des chemins différents le même but, la solution de la question de formule, ou de confirmer de l'une des manières ce que l'autre avait à bon droit rendu vraisemblable.

Un exemple frappant de ce mépris, peut-être poussé un peu loin, de Hantzsch pour l'expérience par la voie purement chimique vis-à-vis des méthodes plus modernes de la physicochimie se présente à propos de la forme *ammoniée* du chlorure diazoïque. Cette hypothèse des deux chimistes intervenus dans la polémique n'est pas le terme le moins important de cette lutte, et avant d'entrer plus avant dans le reste de la discussion, elle peut mériter d'être rappelée en quelques mots.

(1) *Journal für prakt. Chemie*, 1896, p. 305. — (2) *Moniteur Sc.*, mai 1897, p. 336 ; août 1897, p. 572.

La formule ammoniée du chlorure diazoïque, considérée comme contredite depuis longtemps, ne fut mentionnée que provisoirement ; plus tard, reprise en nouvel examen par V. Meyer, employée dans ce cas particulièrement important par Bamberger, elle fut nettement combattue, et l'on fit à son sujet des contradictions particulières (Fascicule d'avril, 1895, de *Berichte*, p. 676). Au contraire, on fut très surpris de la voir annoncée comme incontestable en juillet de la même année et à la vérité tout à fait comme si elle était entièrement nouvelle. Environ trois quarts d'années plus tard (*Berichte*, 1896, p. 1870) on en eut l'explication, en ce sens que l'auteur protesta expressément contre le soupçon qu'il aurait admis la formule recommandée par Bamberger. Ce n'était donc pas seulement le nom du radical qui était nouveau (le nom bien choisi de *diazonium* au lieu de l'*azonium* de Bamberger ou de la vieille expression d'*azoammonium*). La formule elle-même du radical, telle que Hantzsch l'a employée, était différente de celle de Bamberger parce que, dans ce cas, on avait été conduit à accepter la formule pour des motifs purement chimiques qui ne devaient rien prouver pour les combinaisons de l'azote, tandis que, dans l'autre, on s'était servi des méthodes physicochimiques (la détermination électrolytique du degré de dissociation et par suite comme conséquence la similitude du radical avec l'ammonium) ; c'est tout à fait comme si la formule du chlorure d'ammonium AzH^4Cl correspondant en tout point au chlorure de potassium n'eut été considérée comme ayant un sens qu'à partir du moment où l'on eût examiné la solution du sel au point de vue de la dissociation en ses ions.

Mais en outre, cinq années auparavant, Goldschmidt, à l'aide de déterminations effectuées par la méthode cryoscopique, avait fourni la même démonstration physique de l'analogie avec l'ammonium ; il a prouvé que $C^6H^5Az^2$ se comporte comme un métal ionisable, comme si les sels diazoïques étaient, en solution aqueuse, à peu près aussi fortement dissociés que les sels alcalins.

L'analogie du métal avec l'ammonium était donc déjà exprimée ; mais, comme on l'a déjà fait remarquer antérieurement, il n'en était pas de même de la formule ammoniée du chlorure diazoïque qui fut plus tard expressément contestée dans l'intérêt de la stéréothéorie contre des chimistes tels que V. Meyer et Bamberger. La détermination de la dissociation ainsi que ses conséquences immédiates exigèrent cinq années pleines pour conduire à quelques conclusions relatives à la constitution. Cela ne peut avoir d'autre cause que la suivante : le dédoublement en ions RAzAz et Cl, si facilement qu'il puisse se produire, ne peut rien dire sur la structure du complexe diazoïque agissant dans le chlorure $R\overset{V}{Az}\overset{III}{Az}$ ou $R\overset{III}{Az}\overset{III}{Az}$ tant que l'on n'est pas arrivé auparavant par une voie purement chimique à la conviction que, des deux formes de l'azote, seule celle qui agit comme pentavalente peut donner des sels complets avec un radical basique.

Cette question toute particulière de l'ammonium est intimement liée aux différentes idées qui ont été émises sur les lois générales des combinaisons chimiques, et surtout celles qui sont relatives à la valence. Cela est bien visible si l'on jette un rapide coup d'œil sur leur développement graduel. Cela est si vrai que moi-même, si ce lien n'avait pas existé, je n'aurais jamais été amené à exprimer une idée personnelle sur la chimie des diazoïques,

Si, à l'époque de la polémique au sujet de la supériorité de la théorie de l'ammoniaque ou de l'ammonium au point de vue des principes fondamentaux de l'ancienne chimie d'après lesquels un ammonium peut remplacer un potassium (et par suite d'après la nouvelle manière de s'exprimer l'atome d'azote pentavalent est un fait acquis) j'ai voulu mettre en évidence le chlorure diazoïque comme un exemple frappant de corps ammonié, il n'y avait qu'à répondre à cette seule question : le chlorure diazoïque est-il un sel comme le chlorure d'ammonium ou se comporte-t-il comme les dérivés purement ammoniacaux déjà connus ? Poser la question c'était y répondre.

Il n'y avait aucun doute à avoir au sujet de la similitude de structure du groupe avec l'ammonium et rien n'empêchait de voir dans le chlorure diazoïque une preuve décisive pour la formule ammoniée du chlorure d'ammonium (c'est-à-dire au fond pour la théorie de l'ammonium) tandis que, d'autre part, d'autres chimistes pour lesquels la formule diazoïque était la chose importante arrivaient à la même conclusion pour des motifs analogues. Naturellement, il en eut été tout différemment si, d'après la façon de concevoir alors la valence, un atome d'azote pentavalent eût été impossible. Une question telle que celle que nous avons mentionnée, considérée comme problème de constitution, eût été alors sans aucun sens. Qu'elle soit restée en dehors de la discussion pendant assez longtemps, même lorsque l'attention était attirée sur l'ammonium du chlorure d'ammonium et ses dérivés habituels, cela s'explique facilement par plusieurs raisons. Pour l'usage habituel, purement pratique, des diazoïques, cela n'avait aucune signification de savoir s'ils renferment les deux atomes d'azote indépendants ou liés l'un à l'autre. La formule azoïque si heureusement trouvée suffisait complètement à donner une expression à toutes les réactions habituelles de décomposition, et si exceptionnellement la critique s'occupait de la formule ammoniée, il n'était pas nécessaire, comme cela paraît résulter des opinions de Strecker, Kolbe, etc., de discuter plus profondément le jugement à peine douteux de savoir si les diazoïques de Griess sont des corps entièrement du type ammonié ou, comme on l'avait supposé jusqu'alors, entièrement du type ammoniacal, alors qu'il s'agissait à proprement parler de savoir s'ils sont partiellement de l'un et

l'autre type. A cela s'ajoute encore qu'ici, avec la présence simultanée de plus d'un atome d'azote, les propriétés étaient si embrouillées que, dans l'incertitude, d'après les lois existantes, l'aptitude du groupe AzAz à donner des sels (les deux atomes étant trivalents), n'était pas éliminée *a priori*, et cela d'autant plus, que la foi complète manquait alors. Cette aptitude fut contestée longtemps par l'opposition électrochimique qui réglait la formation des sels et l'échange des valences, jusqu'à ce qu'elle vint finalement par un tout autre chemin et dans une forme entièrement nouvelle à formuler les propriétés tout autrement qu'avant ; bref, la question ne se posait pas et serait restée longtemps en suspens, si la lutte d'isomérie ne s'était pas produite entre Bamberger et Hantzsch, et si la structure du complexe diazoïque n'avait pas été soumise à un examen très sérieux. Bamberger posa la question : le chlorure diazoïque est-il un sel à la manière du chlorure d'ammonium ?

Il trouva la réponse exactement comme je l'avais cherchée et trouvée de mon côté, et à la vérité surtout parce qu'il avait prouvé la neutralité complète. Hantzsch, pour lequel, avec sa nouvelle explication de l'instabilité, cette question était moins importante comme base de sa théorie, l'étudia cependant, mais tira sa réponse par une voie basée sur les méthodes nouvelles de déterminations physiques. Il pensa, par suite, avoir trouvé quelque chose d'entièrement nouveau ou du moins de démonstratif pour la première fois, sans justement penser qu'il n'aurait jamais été conduit seul sur ce chemin des *symboles de valence invariables*, s'il n'avait pas fait sienne, dans ce cas particulier, l'hypothèse purement chimique que, comme dans le chlorure d'ammonium lui-même, et surtout dans les véritables sels des combinaisons azotées basiques, l'azote chimiquement actif est nécessairement pentavalent, tandis qu'on peut considérer comme un fait sans aucune objection que l'azote trivalent, agissant comme substituant dans l'azote ammoniacal, est soumis, au moins pour ce qu'il y a de plus fondamental, aux mêmes lois simples que l'hydrogène lui-même.

Sans motif nécessaire, Hantzsch [1] paraît vouloir chercher dans la puissance du radical diazoïque ce que contient uniquement la formule ammoniée.

Ainsi, on doit bien toujours considérer comme dérivés du chlorure d'ammonium le chlorhydrate d'aniline habituel ainsi que le chlorure de diazo oxybenzène $C^6H^5H^3\overset{V}{Az}Cl$ et $OH\,C^6H^4Az\,\overset{V}{Az}Cl$ parce que ce sont les sels d'un radical azoté et non pas parce que les radicaux qu'ils renferment sont à peu près aussi forts que l'ammonium. Ce qu'il y a de très intéressant dans la puissance relative du radical diazoïque ordinaire ne doit pas cependant être méconnu, et nous aurons dans la suite l'occasion de revenir sur ce point.

Il reste en tout cas, autant que je puisse le voir, dans cette question particulière, le fait essentiel que la signification décisive de la capacité de saturation variable en général, et en particulier à propos de l'azote, de ses deux formes entièrement distinctes, la forme pentavalente et la forme trivalente, formant des radicaux avec l'hydrogène ou n'en formant pas, est reconnue généralement, et même si l'on a considéré comme *peu féconde*, ainsi que Hantzsch, la conception des unités de valence séparées.

Ces remarques préliminaires n'avaient en aucune manière le but de diminuer l'intérêt que présentent, pour trancher finalement la question, les déterminations physiques toujours très dignes d'intérêt du radical diazo effectuées par Hantzsch. Je ne veux pas davantage dire qu'il n'a pas élargi dans le domaine de la chimie pure les connaissances que nous en possédions ; par exemple, il a confirmé par la préparation des chloromercurates l'analogie entre l'ammonium et le potassium que P. Griess avait déjà établie depuis longtemps à l'aide des chloroplatinates et des chloraurates. Ce qui a une signification plus grande, c'est que Hantzsch, dont toute la nouvelle théorie des diazo, suivie dans les moindres détails, était bâtie sur la base de formules azoïques, est venu, comme avant lui Bamberger et Goldschmidt, malgré les contradictions antérieures, à la formulation modifiée.

En tout cas, les deux chimistes qui ont pris part à la polémique se sont trouvés complètement d'accord en ceci, que les sels diazoïques ordinaires de Griess n'ont rien à faire avec une théorie stéréochimique. Par exemple, la question est restée indécise de savoir si les isomères instables nouvellement découverts des corps azoïques stables doivent être considérés comme des isomères stéréochimiques ou des isomères de structure ou plus exactement, dans l'état actuel des choses, si ce sont des corps azoïques de la forme syn. admise par Hantzsch, ou si, d'après la conception de Bambeger comme d'après la mienne, ce sont plus vraisemblablement des corps diazoïques ayant la même structure que les sels d'acide.

Nous passons ainsi aux questions particulièrement relatives à l'isomérie.

Ce qui, avant tout, dans ma manière de voir, donne un intérêt tout particulier aux corps diazoïques aromatiques, c'est la différence si parfaitement délimitée, caractéristique pour la chimie tout entière, entre la liaison saline et la liaison d'association ; les deux atomes d'azote du

(1) *Berichte*, 1896, p. 1070.

complexe sont non seulement capables en soi, mais encore sont prêts aussitôt à cause de leur grande mobilité, suivant les impulsions extérieures, à rendre le service nécessaire suivant l'un ou l'autre des modes de liaison. Il est inutile de remarquer plus spécialement que, à la différence de la *liaison saline* entre deux radicaux opposés électrochimiquement et aisément séparables l'un de l'autre, je comprends sous le nom de *liaison* (1) *d'association* la liaison intérieure du radical (celui-ci servant à la structure, encore qu'il ne puisse être ici question de radicaux proprement dits qui déjà obéissent à des lois analogues) comme dans les corps diazoïques connus depuis longtemps : $R^4\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})Cl$, $R\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az}).OAzO^2$, $R\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}.AzHR$, $R\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}.SO^2OK$. Dans ceux-là (qui contiennent $\overset{V}{Az}\overset{III}{Az}$) l'azote de l'aniline, se comportant comme pentavalent, forme des sels. Dans ceux-ci (qui contiennent $\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}$) l'azote nitreux trivalent d'un côté agit comme associatif, d'une part avec l'azote également trivalent, de l'autre avec le soufre tétravalent. On sait que, pour des motifs voisins, les sels diazoïques sont instables ; les corps azoïques associés avec le double atome d'azote, très stable en soi, sont stables suivant la puissance d'association (copulation).

Hantzsch a admis qu'il y ait une différence aussi générale dans les diazoïques aromatiques que celle indiquée par P. Griess et ses successeurs. L'instabilité des diazotates n'est pas expliquée par la position syn d'un corps azoïque.

Il s'agit maintenant de savoir si, dans les diazoïques isomères découverts par Hantzsch, il n'y aurait pas des relations du même genre pour la forme nettement instable à côté de la forme stable ; et si un seul complexe agirait, soit pour former un sel avec l'azote de l'aniline agissant comme pentavalent, soit pour copuler par l'azote nitreux trivalent ; tandis que Hantzsch, continuant dans ce cas particulier, explique l'instabilité en supposant dans les deux cas la position syn, (dans la liaison azoïque ainsi que dans la liaison de copulation).

Mais, outre cette classe d'isomères, où se présente de soi-même, pour expliquer l'isomérie, la différence entre la salification et la copulation, nous connaissons une série d'isomères, sortes de combinaisons du complexe diazoïque avec l'oxygène divalent, dans lesquels on ne peut imaginer une telle différence, et pour lesquels ce n'est pas la comparaison avec d'autres diazoïques, mais seulement une étude précise des réactions de décomposition qui peut donner les éclaircissements les plus importants.

Cela nous amène à diviser les isomères dont il s'agit ici en deux classes principales essentiellement distinctes.

A. — Combinaisons diazoïques isomères avec des matières capables d'accouplement

D'après l'expérience acquise, interviennent ici le carbone quadrivalent, l'azote trivalent et le soufre hexavalent.

$\overset{IV}{C}$, $\overset{III}{Az}$, $\overset{VI}{S}$. Seul un atome d'azote trivalent du complexe diazoïque peut agir comme copulant avec ces matières dans le sens le plus étroit du mot, encore qu'il y ait toujours des cas où la formation du sel de l'azote pentavalent soit à considérer tout d'abord comme liaison d'accouplement pour l'édification d'un radical.

a) Carbone, diazocyanure. — Comme on le sait, le carbone est ici typique. Lorsqu'il présente l'occasion pour le groupe diazoïque de se copuler avec lui, le sel diazoïque se transforme très facilement en un corps azoïque très stable, comme par exemple :

$$R.\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})Cl + C^6H^5OK = KCl + R\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}.C^6H^4OH$$

sans avoir égard à ce qu'un atome d'hydrogène de plus doit céder sa place.

D'après la théorie de Hantzsch, ces corps azoïques typiques doivent pouvoir se présenter encore sous une forme instable. Une telle isomérie serait nécessairement structurale, si le complexe carboné était assez négatif pour donner comme haloïde le sel diazoïque habituel. Le cyanure, où ce fait se produit, présente aussi, comme je l'ai déjà mis en évidence antérieurement, parmi les corps azoïques, le seul cas sûrement connu d'une forme accessoire instable.

---

(1) Il est naturellement indifférent d'employer, comme je l'ai fait pour plus de simplicité, le vieux nom de « *associé* », ou le mot « *copulé* » de Gerhardt correspondant à l'allemand « *Jekuppelt* » et au suédois « *Kopplad* ». Le sens du mot est essentiellement celui de Berzélius, précisé davantage d'après la chimie de structure atomistique : liaison entre deux éléments polyvalents servant de pivots à des radicaux, ou servant de radicaux passifs. (Ces premiers pourront s'appeler actifs à la différence de l'hydrogène et de l'oxygène) $\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}$., $\overset{IV}{C}.\overset{VI}{S}$, $\overset{III}{Az},\overset{IV}{C}$, $\overset{III}{Az}.\overset{III}{Az}$, $\overset{III}{Az}\overset{VI}{S}$, etc. L'azote trivalent correspondant au carbone, mais capable d'une liaison encore solide est toujours naturellement l'un des membres de l'accouplement.

Entre les deux possibilités

$$\overset{V}{R - Az - CAz} \quad \text{et} \quad R - Az \quad \text{ou} \quad RAz \quad \text{et} \quad RAz$$
$$\qquad ||| \qquad\qquad\qquad || \qquad\qquad\qquad || \qquad\qquad\qquad ||$$
$$\quad Az \qquad\qquad\qquad Az - CAz \qquad\qquad AzCAz \qquad\qquad Az.\ CAz$$

il faudrait s'attendre *a priori* à l'isomérie de structure (d'après les deux premières formules).

La transformation spontanée du cyanure toujours instable en soi, en la forme azoïque stable correspondant au nitrile. H^3C — CAz s'explique donc d'elle-même, de même que les propriétés (facile copulation, etc.) qui accompagnent l'extraordinaire instabilité, difficilement compatible avec la conception chimique d'un corps azoïque.

Comme preuve particulière que les deux formes sont des corps azoïques, on indique (*loc. cit.* p. 669), leur nature colorée, leurs propriétés physiques comme la volatilité avec la vapeur d'eau. Pour la dernière propriété mentionnée, cela signifie expressément que la forme instable se soustrait dans ce cas à l'examen direct, parce qu'elle se transforme auparavant en forme stable. Nonobstant toute mobilité, le cyanogène non dissociable s'explique naturellement bien de la même manière. Les points de fusion ne sont pas très éloignés, mais cependant aussi éloignés que 29° et 105°, 28°, 29° et 86° ce qui ne paraît pas être une différence si minime. Quant à ce qui a été mis particulièrement en évidence, à savoir que la forme instable est également peu soluble dans l'eau, et qu'elle est colorée, cela doit d'autant moins surprendre que l'iodure de potassium donne également des précipités colorés dans la solution de chlorure diazoïque, par exemple dans celles du chlorure bi-iodé, rouge sang comme l'iodure de mercure, même en solution fortement étendue, et que, d'autre part, les iodures peuvent être considérés maintenant comme des sels de diazonium, tandis qu'à l'époque de leur description c'était la tâche de contredire cette hypothèse. Puisque l'iodure d'un diazoïque incolore peut être rouge sang, comme un sulfocyanure peut avoir une forte coloration jaune, la faible coloration d'un cyanure n'est pas extraordinaire.

Le caractère qui appartient à la forme instable de pouvoir donner un sel double avec le cyanure de mercure serait plutôt une preuve pour la formule saline de ce cyanure qu'une objection à cette formule. Les produits d'addition de la forme stable sont d'une tout autre nature : ainsi les amides formant directement au contact de l'eau de remarquables acides azo-carboniques, surtout d'après les réactions habituelles des nitrites.

Les oxybenzènes diazocyanures.

$$OH.C^6H^4.\ Az = Az - CAz$$

ne peuvent s'obtenir que sous la forme stable. La chimie de structure l'explique très simplement : le sel ne se produit pas à cause de l'affaiblissement de la base, alors que l'on ne peut comprendre que plus difficilement en stéréochimie l'influence de cet affaiblissement ([1]).

Ce que nous connaissons par les belles recherches de Hantzsch sur les diazocyanures me paraît surtout s'interpréter par une différence de structure très vraisemblable comme pour les corps diazoïques et azoïques.

b) *Azote trivalent.* — Il ne peut être question ici de l'azote trivalent, puisque la forme instable de sa combinaison azoïque stable $R - \overset{III}{Az}\ \overset{III}{Az}\ \overset{III}{Az} - HR$ ne se forme pas dans les circonstances où elle devrait se former. Il est possible, comme je l'ai toujours supposé, que, une fois pour toutes, le groupe $AzHC^6H^5$ soit trop peu négatif pour se substituer au chlore d'un chlorure d'ammonium, et que, par suite, il agisse toujours comme condensant, la forme instable en trop petite quantité étant employée à la formation des produits de décomposition résineux.

c) *Soufre hexavalent, acide diazosulfonique.* — Le soufre hexavalent est, comme, on le sait, particulièrement intéressant, puisque, comme Berzélius l'a déjà supposé, c'est la véritable cause de la réaction de condensation opposée à la salification. L'acide benzide sulfurique de Mitscherlich (1835) peut être considéré comme le type des acides sulfoniques et des corps associés. De même que $\overset{IV}{C}$ peut être lié à $\overset{VI}{S}$, de même $\overset{III}{Az}$ peut être lié à $\overset{VI}{S}$, dans $H^2\overset{III}{Az} - \overset{VI}{S}O^2(OH)$ qui est un acide normalement associé, encore que peu stable. L'acide azoïque qui en dérive $R - Az = \overset{III}{Az} - \overset{VI}{S}O^2(OH)$ est donc associé d'une façon absolument normale.

On ne pense pas à représenter le sulfite double d'argent et de potassium par la formule $Ag\ \overset{VI}{S}O^2\ OK$, qui le ferait considérer comme un argento sulfonate de potassium, dans lequel le métal serait lié à S, ou plus volontiers associé avec lui, à cause de la stabilité particulière qui en

(1) *Berichte*, 1896, 1527.

est la conséquence. En tout cas, rien ne serait plus naturel que l'existence du sel $R - \overset{III}{Az} - \overset{V}{Az} - \overset{II}{S}O^2OK$ dans lequel au lieu d'argent, rentrerait un argent complexe, encore que ce sel devrait être beaucoup moins stable puisque, par un mouvement atomique très aisé, il se transformerait en un sel de potassium beaucoup plus stable, normalement associé, $R - \overset{III}{Az} = \overset{III}{Az} - SO^2OK$, tout à fait comme dans le passage du cyanure vrai à la forme nitrilée.

Par comparaison avec les mercure sulfonates, Hantzsch a prouvé par la méthode cryoscopique, que le sel instable comme le sel stable, ne donne que deux ions. Il serait ainsi prouvé que le membre négatif vis-à-vis du potassium du sel diazosulfonique comme celui du mercure sulfonate et aussi de l'argento sulfonate également stable en présence des alcalis ne se décompose pas spontanément. Le potassium, avec sa puissante tendance à la formation de sels, sert de soutien à l'ensemble.

La grande vitesse d'isomérisation de la forme instable en forme stable [1], la précipitation presque immédiate du sulfite d'argent au moyen d'azotate d'argent, la décomposition facile par les acides, l'iode et l'hydrogène naissant, la tendance à l'explosion, la copulation facile, etc., tout s'accorde très bien avec un sel diazoïque, mais très mal avec un sel azoïque normalement associé. Bref, l'isomérie s'expliquerait très vraisemblablement par la chimie de structure.

Je serais complètement dans le vrai, si je croyais trouver, en prenant connaissance de l'existence des isomères de Hantzsch, une preuve nouvelle et très importante de la formule donnée par Griess aux diazoïques. Il en est tout autrement pour les deux sels diazoïques alcalins, d'abord découverts parmi tous les cas d'isomérie, parce qu'il n'était pas impossible d'imaginer, pour la différence entre les diazoïques et les azoïques, une explication de l'isomérie tirée de la chimie de structure.

B. — Combinaisons d'azoïques isomères renfermant de l'oxygène, sels des diazoïques avec les alcalis

La prédilection accentuée *a priori* à donner des combinaisons liées par l'azote nitreux, ne se retrouve pas ici comme dans les éléments polyvalents mentionnés. C, Az, S. L'oxygène bivalent, agissant comme trait d'union, est aussi spécifique de l'azote pentavalent que de l'azote trivalent, peut-être même encore plus.

Les relations ne se présentent donc tout autrement que dans les cas signalés antérieurement.

Cette isomérie, découverte au commencement de 1894, par Schroube et Schmidt, à propos des diazotates alcalins découverts par Griess, donna naissance à la polémique mentionnée plus haut. De tout cela, il ressort déjà suffisamment quelles difficultés considérables offraient les questions relatives à ce cas d'isomérie, et d'autre part combien nous sommes redevables à cette polémique souvent mentionnée, d'être parvenus à la solution de ces questions.

Relativement à l'état actuel des choses, on peut rappeler que, tandis que Hantzsch maintient sans modification sa conception stéréochimique, c'est-à-dire qu'il attribue aux deux formes du sel de potassium la formule azoïque commune $RAz = Az(OK)$, Bamberger, au contraire, admet à côté l'une de l'autre les formes diazoïque et azoïque, et les représente par les formules

---

(1) Relativement à ce travail nouvellement paru sur les intéressants diazophénols, je profite de l'occasion pour remarquer que la conception de cette classe de corps que j'ai émise antérieurement (*Journ. f. prakt. chem.* [2] 53277) paraît être entièrement confirmée. Les anhydrides seraient des sels bétaïniques $C^6H^4\left<\begin{matrix}Az - Az\\ \;|\\ O\end{matrix}\right.$ — il n'est même pas entièrement certain qu'il faille faire exception pour les corps ortho, dans lesquels il fallait s'attendre à la liaison $C^6H^4\left<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}\right>Az$ (l'orthodiazophénol présente les mêmes propriétés essentielles que la combinaison para, c'est-à-dire qu'il copule facilement avec le β naphtol, etc.) — et il en est ainsi d'une manière d'autant plus nette, que les phénols sont substitués plus négativement. On conçoit donc bien qu'ils ne sont pas dissociés, tandis que Hantzsch en tire, à son point de vue actuel, la conclusion que l'introduction des groupes négatifs exerce une influence défavorable sur le type diazonium et que le type syndiazoïque est finalement le seul stable (p. 1526). Le fait que les anhydrides ont une autre coloration que les sels des acides habituels ne permet pas d'exclure *a priori* la structure ammoniée. D'ailleurs, il est très intéressant de rencontrer, chez Hantzsch des expressions comme celles dont il use au sujet de l'oscillation entre les formes trivalentes et pentavalentes (antérieurement dénuées de vraisemblance). Comme d'après ma propre manière de m'exprimer, son choix se limite aux *azo* et *diazo* (syndiazo et diazonium) puisque dans ces circonstances la forme anti perd toute sa valeur. Puisque, dans les deux manières de voir, il faut s'attendre ici à une plus grande stabilité (à cause de la formation d'un noyau ou à cause d'un acide fort) le choix doit être naturellement fort arbitraire. La faculté de copulation en présence d'un alcali devrait se présenter à un degré moindre pour une chaîne normale à cinq chaînons. Il en est autrement pour les thiophénols dans lesquels la formation de noyau dans la position ortho $C^6H^4\left<\begin{matrix}Az\\ O\end{matrix}\right>Az$ est tout à fait hors de doute. Les sels sulfurés sont beaucoup moins stables que les sels oxygénés (comparez avec ce qui suit.)

$R - \overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})OK$ et $R - \overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}(OK)$ au lieu des formules azoïque et nitrosée qu'on leur avait données lors de leur découverte, et que Bamberger lui-même avait tout d'abord admises.

$$R = \overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}(OK) \qquad \text{et} \qquad R - \overset{III}{Az}K - \overset{III}{Az}O$$

Pour ce qui est de l'appréciation des preuves chimiques pures et physicochimiques, ce que nous avons remarqué à ce sujet, plus haut, s'applique également ici, et même d'une manière toute particulière.

Pour Hantzsch, la question se présente d'une manière très simple. Les deux formes des sels doivent être des corps azoïques. Une autre serait absurde. Il n'y a en conséquence aucune autre possibilité de les expliquer que stéréochimiquement par les formes *Syn* et *Anti*.

Les raisons expérimentales seraient les suivantes :

En solution, le chlorure diazoïque est presque entièrement dissocié comme le chlorure de potassium et le chlorure d'ammonium. L'ion « diazo » R(AzAz) est donc exactement aussi fort que le potassium et l'ammonium. On ne pourrait donc pas imaginer un sel de potassium de celui-ci. Comme le sel d'argent AzOK n'existe pas, il en est de même pour celui de potassium.

L'acide diazosulfonique, considéré maintenant comme la bétaïne du diazonium, donne, avec une molécule de potasse, un sel de potassium qui, en solution étendue, se décompose en deux ions tout à fait comme l'exige la théorie.

Avec deux molécules de potasse se forme le sel saturé. Ainsi : d'une part, le sel sulfonique ; d'autre part, un diazoïque potassé instable du genre de ceux en question, cas étudié particulièrement par suite de la facilité de la préparation. Il y a ici trois ions dissociés, ce qui est conforme à la théorie des azoïques. Si le diazonium s'y trouvait encore, d'après un calcul facile, le premier sel donnerait trois ions, le second cinq.

Ceci serait bien suffisant comme preuve de la formule azoïque du sel stable comme du sel instable. Penser autrement serait aussi absurde que d'imaginer que KOH peut fonctionner comme acide ; en d'autres mots, ce serait nier les antipodes électrochimiques.

Malgré cela, moi qui me suis occupé, dès le début de l'opposition électrochimique, des diazoïques et de la question de valence qui s'y rattache, je donne l'avantage, avec Bamberger, à la formule d'ammonium pour la forme instable, comme je l'ai fait déjà *a priori* quoique d'une manière moins affirmative que maintenant.

Les raisons de possibilité, je dirai même de plus grande vraissemblance, de la liaison ammonium pour la forme instable, sont les unes d'une nature générale, les autres purement expérimentales et recueillies dans ces derniers temps.

D'après cela, on n'est pas loin de penser que cette opinion de la chimie moderne, que des bases dont les sels sont dissociés de la même manière ont exactement la même force, ne doit pas être prise étroitement à la lettre. Le pouvoir, reconnu depuis longtemps par la voie chimique, qu'ont les bases nommées d'annihiler l'action, ou en d'autres termes de neutraliser les acides vis-à-vis du tournesol, a appris exactement la même chose sans que l'on en ait tiré la conclusion que, relativement à la force, il n'y a entre elles aucune différence, ou, ce qui revient au même, que l'oxyde d'argent est exactement aussi fort que l'oxyde de cœsium qui agit violemment comme caustique sur les acides. La force relative serait un terme trop vague pour ne pas être déduit de la somme des différents phénomènes d'affinités, plutôt que de la nature du radical, si bien que cela puisse aller. D'ailleurs, un groupe positif, s'il ne se retrouve pas juste à la limite extrême, peut agir comme négatif vis-à-vis d'un groupe fortement positif, et inversement. Cela a été montré par la règle même donnée dans toute conception électrochimique. La solubilité du zinc dans l'hydrate de potasse avec formation de zincate de potasse est presque aussi surprenant que le phénomène dont il est question ici.

Mais il s'agit ici d'une vraie base ammoniée, d'une inversion de chlorure d'ammonium, et cela ne peut pas aller si loin.

Avant d'entrer plus avant dans la question, il faut encore bien remarquer une autre circonstance d'une nature plus générale.

Les sels oxygénés surtout, — et c'est d'eux qu'il est question ici — sont, ainsi que les acides et les bases correspondantes, des combinaisons à oxygène amphogène à deux membres différents. Par exemple, nous avons à côté de l'eau H — O — H, K — O — H, K — O — AzO^2, H — O — AzO^2, dans lesquels, après le partage en deux parties effectué maintenant d'une façon nette, l'oxygène appartient, sans aucun doute, à la partie négative. Ces corps sont représentés par les formules suivantes.

$$K.OH, \quad K.OAzO^2, \quad H.OAzO^2.$$

Il en est naturellement de même ici.

Il ne s'agit donc pas d'un renversement de l'ammonium fortement positif, ou négatif, ou

d'une transformation de RAzAz.Cl en RAzAz.K. Les deux sels opposés correspondent aux formules

$$R - AzAz.Cl \quad \text{et} \quad RAzAzO.K \quad \text{ou} \quad K.OAzAzR,$$

c'est-à-dire à des radicaux entièrement différents, ou, comme on les appelle maintenant, des *ions* entièrement différents.

Si le radical écrit à droite n'était pas fortement négatif, c'est que, l'oxygène perdant tout à coup ses propriétés particulières, il ne serait pas permis d'exclure *a priori* la possibilité que l'introduction seule de l'oxygène, sans aucune modification du complexe, peut rendre le nouveau radical obtenu assez négatif pour agir vis-à-vis des métaux à la façon des haloïdes, et par suite de cette circonstance, il ne serait pas absurde de supposer pour les sels sufodiazoïques mentionnés précédemment, (au moins temporairement), les formules :

$$K.OSO^2C^6H^4\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})OH \quad \text{et} \quad K.OSO^2C^6H^4\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})O.K$$

Ces formules répondent d'elles-mêmes à la question du nombre d'ions trouvés expérimentalement, et dans laquelle Hantzsch trouve la preuve décisive par la liaison azoïque.

Pour ce qui regarde le monosel (le sel bétaïnique dissous par les alcalis), avec un tel mode d'écriture et une telle conception, il n'y aurait à supposer aucune autre relation d'opposition que celle qui agirait entre K et le reste total, et à imaginer en conséquence le même nombre d'ions (2) que pour les sels azoïques avec $\overset{III}{Az}\,\overset{III}{Az}$, tandis qu'il faudrait toujours s'attendre, relativement à la partie $\overset{III}{Az}(\overset{V}{Az})OH$, à un accord moins complet avec ROH que dans l'hydrate simple $C^6H^5\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az})OH$. Il n'est pas douteux que la partie sulfonique ait une influence de même ordre (1).

Dans le sel dipotassique, au contraire, dans lequel l'oxygène grâce à la coopération du potassium de l'hydroxile est uni plus étroitement (peut-être même dans l'espace), à l'azote pour former une partie du radical agissant vis-à-vis du potassium, la dissociation (en trois ions) montre d'une manière plus décisive que les propriétés chimiques qu'il se produit sur la chaîne azotée un acide faible. Cela ne fournit naturellement rien sur la structure de Az Az ; cela ne contredit pas l'hypothèse faite avec la formule, et cela ne la place pas davantage sur le terrain d'une chose possible. Il faut faire appel à d'autres raisons purement chimiques.

Mentionnons en passant dans cet aperçu, qu'il est naturel en soi (2), et qu'il est assez superflu de donner une preuve particulière (3) de ce fait que le sel hydropotassique KO — $SO^2C^6H^4$Az AzOH (le sel bétaïnique, toujours relativement stable C^6H^4 — Az — Az d'un acide très énergique),

$$\begin{array}{ccc} C^6H^4 - & Az & - Az \\ | & & | \\ SO^2 & - & O \end{array}$$

est plus facilement décomposé que l'acide libre avec dégagement d'azote. Mais ce qui a besoin de démonstration c'est la valeur définitive du postulat que j'ai attaqué, pour ma part, (ainsi que d'autres, Bamberger (4) par exemple) à savoir que : « *non seulement les combinaisons du type diazonium, mais encore celles du type syndiazo se décomposent directement dans le sens du dédoublement diazoïque typique* (*avec perte d'*Az^2). » La facile décomposition du monosel serait ainsi une preuve particulière pour la combinaison azoïque, autrefois signalée par sa stabilité. Je remarquerai seulement que, dans la première période de la stéréothéorie des diazoïques, d'après ce postulat, tous les diazoïques aromatiques étaient considérés comme des combinaisons azoïques de l'azote trivalent. La forme instable et la forme syn étaient équivalentes. Ce qui était instable, chlorure et sulfate, ainsi que le cyanure et le sel sulfonique, s'expliquait une fois pour toutes par la position syn. Pour maintenir comme exact le même postulat, après la découverte du type diazonium à côté du type syn diazo (type azoïque), il faut évidemment des preuves plus démonstratives que celle-ci : un sel bétaïnique de diazonium est plus stable, lorsqu'il est hydratisé par KOH, parce qu'on peut, dans l'hypothèse d'une liaison azoïque, écrire OH dans le voisinage de C^6H^4 (à gauche). Hantzsch a même prouvé expérimentalement que, par exemple, le chlorure

$$\begin{array}{l} C^6H^3Br^2 - Az - Cl \\ \,||| \\ Az \end{array}$$

est particulièrement susceptible de se décomposer directement à (l'état sec), en $C^6H^3Br^2Cl$ et Az.Az. D'ailleurs, pour ce qui regarde la polémique particulière relative à l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel saturé (du diazosulfonate), Hantzsch s'est mis (5) à ce sujet d'accord avec Bamberger, sous la réserve déjà faite de l'impuissance des réactions purement chimiques à prouver quoique ce soit sur la nature des diazotates. Mais —

(1) Bamberger. — *Berichte*, 1896, 1066. — (2) *Journal f. prakt, ch.* [2] 53, 190. — (3) *Berichte*, 1896, 1063. — (4) *Berichte*, 1896, 569. — (5) *Berichte*, 1896, 1065.

pour revenir à la question principale — l'épreuve chimique habituelle paraît s'élever d'une manière décisive contre la justification de cette hypothèse d'une liaison ammoniée persistante, puisque l'on ne connaît, ni pour les métaux monovalents, ni pour les radicaux ammoniés, de sels oxygénés de la forme

$$K.OAzK \quad OAzH^4.$$

Par suite de l'absence d'analogues correspondants, les sels métalliques du diazonium occuperaient une situation complétement exceptionnelle, ce qui fournit à la vérité l'occasion d'éveiller de fortes présomptions contre leur hypothèse, pour l'admission complète de laquelle on peut exiger des preuves plus décisives.

Il me paraît que de telles preuves réellement convaincantes, relativement à la persistance de la liaison ammoniée dans les diazotates alcalins instables, sont fournies par les travaux très remarquables à ce point de vue effectués récemment par Bamberger.

Preuves particulières pour la structure ammoniée des diazotates instables.

1. — *Le diazotate stable est facilement réduit à l'état de phénylhydrazine par l'amalgame du sodium, le dérivé instable n'est pas attaqué* (page 473).

Cela me paraît être un argument invincible pour l'hypothèse de l'isomérie de structure en question.

$R\,\overset{V}{Az}\,(\overset{III}{Az})O,K$ doit rester intact tant qu'il n'est pas encore décomposé, c'est-à-dire tant qu'il n'est pas encore isomérisé — et l'alcali de l'amalgame ne peut pas déterminer cette isomération. Aucun des atomes d'azote ne peut être attaqué. Chacun d'eux est complétement saturé d'après les exigences de son rôle particulier. L'alcali ne peut pas déterminer un échange d'Az contre H^3 (1). Il ne peut y avoir action.

Il en est autrement pour $R.\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}OK$ dans lequel la chaîne azotée est déjà formée et où rien ne peut empêcher que, par simple substitution de 4H à la place d'un atome d'oxygène et de trois valences libres de l'azote, il se forme de la potasse et de l'hydrazine $R — AzH — AzH^2$.

Les formules stéréochimiques de Hantzsch, avec liaison exclusivement azoïque, ne peuvent rendre compte en aucune manière de cette différence de propriétés. Les deux formes doivent être réductibles ; et, à la vérité, la forme syn qui ne peut être réduite devrait l'être très facilement.

La formule de Schraube R — AzK — AzO permettrait également de prévoir une réduction facile.

Si l'hydrogène est produit en milieu acide au lieu d'être produit en milieu alcalin, la réaction est entièrement identique des deux côtés (2)

Remarque ultérieure.

Etant donné l'importance toute particulière que j'attribue à cette réaction, je ne pouvais que souhaiter de la voir se généraliser aussi complètement (les essais primitifs étaient seulement relatifs aux deux formes du sel de diazobenzène lui-même). D'après renseignements fournis par lettres particulières, les essais ultérieurs ont complètement confirmé la réaction ainsi que l'indique la communication suivante :

« *J'ai également réduit les sels de potassium des parachloro et parabromo diazobenzène (normaux et iso). Les deux sels iso m'ont fourni sur le champ* 53 °/₀ — 75 °/₀ *de parachloro et parabromophénylhydrazine ; les sels normaux ne m'ont rien donné, ou des traces des hydrazines correspondantes. La différence est frappante.*

Les sels normaux et iso de l'acide diazosulfanilique se comportent un peu différemment ; le sel normal fournit également l'acide phénylhydrazine sulfonique mais avec un moins bon rendement que le sel iso, le premier en fournit environ 30 °/₀, *le dernier* 70 °/₀. *Ces nombres présentent également une grande différence, mais il est remarquable que le diazotate sulfonique normal fournisse autant d'hydrazine* ».

La généralité de cette différence d'allures pour les deux formes est ainsi mise hors de doute,

---

(1) Comparez *J. f. prakt Ch.* [2] 53, 182. C'est ici l'occasion de rappeler l'action entièrement différente que l'alcali exerce suivant son état sur le chlorure diazoïque ; à l'état libre il fournit le diazotate ; au contraire, atténué par l'acide carbonique ou un reste alcoolique, il donne de l'aniline diazosubstitive. La formation d'aniline dans le cas actuel par élimination de l'azote dans le sel alcalin déjà formé n'a rien à faire avec cette réaction.

(2) Dans les deux cas, il se forme avec l'acide chlorhydrique le chlorure de diazobenzène. Le chlorure de diazonium est très facilement réduit par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique en phénylhydrazine : cela ne contredit nullement l'impuissance du réducteur en solution alcaline à agir sur le diazonium fonctionnant comme acide. Quant à la réaction elle-même, renvoyant à la page 176 du mémoire cité (voyez la faute d'impression avec Cl et $\overset{III}{Az}$ au lieu de $\overset{V}{Az}$) je remarquerai seulement que toujours la présence de l'acide fort, comme celle du sel d'étain, facilite essentiellement la formation de la base complète $R — AzH\ AzH^2$. Les acides suscitent les bases, les bases suscitent les acides, ou, comme on le disait anciennement, prédisposent à leur formation et, lorsqu'ils sont en excès, élèvent la stabilité du sel formé.

Si la différence est moins accentuée pour l'acide diazosulfonique, c'est évidemment une manifestation de l'influence du groupe sulfonique.

L'isomérisation en acide azosulfonique se produit ici plus facilement sous des circonstances prédominantes ; cela tient peut-être simplement à ce que, pour ainsi dire, le sel diazoïque copulé avec le sel sulfonique ne constitue pas, comme dans l'autre cas, l'équilibre unique, de par l'influence protectrice de l'alcali agissant de l'extérieur.

2. — *Avec des précautions et une habitude convenable, on peut obtenir la coloration jaune du diazooxyde en partant du chlorure diazoïque et de l'hydrate de potasse ou du diazotate de potassium et de l'acide acétique.*

Dans les deux cas, le même corps se produit :

$$\begin{matrix} 2\,RAzAz.\,Cl + 2\,KOH \\ 2\,RAzAzO.\,K + 2\,AzOH \end{matrix} = \begin{matrix} 2\,KCl \\ 2\,AzOK + H^2O \end{matrix} + \begin{matrix} RAzAz \\ RAzAz \end{matrix}\!\!>O$$

Ceci prouve d'une manière péremptoire l'analogie de structure du complexe diazoïque relié soit au chlore, soit au groupe RO ; dans les deux cas, la liaison est bien celle d'un diazoïque vrai (ammonium). Ce ne sont pas, comme Hantzsch le croit, des anhydrides hydroxylaminiques : ceci est prouvé par l'aptitude exceptionnelle à l'explosion, la réaction violente avec le benzène et également cette circonstance importante que les sels azoïques stables donnent avec l'acide acétique des hydrates incolores qui se comportent à tous égards comme les acides habituels.

Le fait qu'il se forme des anhydrides insolubles et colorés (au lieu d'hydrates incolores) donne une confirmation nouvelle à ce fait que nous sommes en présence d'un groupe de corps semblables aux métaux qui, à part les propriétés basiques, se rapprochent non pas du potassium, mais des métaux lourds Ag, Hg, etc., et, par suite, ont un tout autre caractère que les métaux alcalins, comme le croit à bon droit Bamberger et comme cela a été démontré irréfutablement dans ces derniers temps par la présence d'iodures précipitables en rouge sang de leur solution, et de sulfocyanure coloré en jaune à côté d'oxydes colorés en jaune intense.

Leur aptitude à donner des sels oxygénés avec les métaux positifs les distingue encore du potassium, quoique l'on n'ait pas encore suffisamment prouvé pour celui-ci une conduite complètement contraire.

Pour compléter les résultats remarquables du mémoire cité, nous communiquons ici quelques observations additives, qui nous ont été fournies par une lettre de l'auteur. Je cite textuellement :

Le diazobenzène potassé donne la nitrosobenzanilide (1) *lorsqu'on l'agite avec du chlorure de benzoyle et de la soude.*

$$C^6H^5Az^2 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 - Az - AzO \\ | \\ CO - C^6H^5 \end{matrix}$$

(*De même avec l'anhydride acétique et la soude on obtient la nitrosoacétanilide*).

Traité de la même manière, l'isodiazobenzene potassé ne donne pas d'anilide d'acide nitrosée, mais, dans cette réaction (en solution continuellement et fortement alcaline), elle se transforme en diazotate normal. Je crois qu'on doit expliquer de la manière suivante ce fait remarquable : il se forme d'abord du chlorure de diazobenzène :

$$C^6H^5.Az^2OK + C^6H^5COCl = C^6H^5Az^2Cl + C^6H^5COOK$$

Ce chlorure est transformé immédiatement par l'alcali en diazotate normal. Je crois cette explication juste pour la raison suivante :

Si l'on mélange en solution alcoolique à 5° des quantités équimoléculaires d'isodiazobenzène potassé et de chlorure de picrile, il se forme du picrate de potassium et du chlorure de diazobenzène :

$$C^6H^5.Az^2OK + C^6H^2(AzO^2)^3Cl = C^6H^5Az^2Cl + C^6H^2(AzO^2)^3OK.$$

En tout cas c'est une nouvelle manifestation de la différence qui existe entre les deux diazotates :

Ainsi, en quelques mots, voici la preuve nouvelle et importante.

3. — *Le diazotate normal, traité par le chlorure de benzoyle en présence de soude, donne la nitrosobenzanilide ; dans les mêmes conditions, l'isodiazotate est transformé en diazotate normal.*

Je me permets d'entrer dans quelques détails à l'égard de ces réactions si intéressantes.

La différence surprenante tient visiblement en premier lieu à ce qu'il ne peut et ne doit y avoir de double échange ordinaire qu'entre les sels normaux d'après la formule :

$$\begin{matrix} R.\,AzOK \\ ||| \\ Az \end{matrix} + COR.\,Cl = KCl + \begin{matrix} R.\,AzOCOR \\ ||| \\ Az \end{matrix} = \begin{matrix} R.\,AzCOR \\ | \\ AzO \end{matrix}$$

(1) V. Pechmann. — *Berichte*, 27, 65.

Lorsque l'acide est organique, la réaction qui suit ultérieurement s'explique très naturellement. Entre la formation d'un sel de l'acide assez faible renfermant $\overset{V}{Az}$ et la liaison beaucoup plus stable de la partie carbonée reliée à $\overset{III}{Az}$ (1), il ne peut y avoir aucune hésitation.

Dans les sels *iso*, au contraire, il n'y a pas place pour le double échange parce que, dans ce cas, il ne peut se former immédiatement aucun sel en donnant :

$$R.\underset{\underset{AzOH}{||}}{Az} \quad \text{et} \quad KCl \quad \text{ou} \quad [\ K = COR \quad \text{ou} \quad C^6H^2(AzO^2)^3Cl\ ]$$

$$\text{ou} \quad R - \underset{\underset{AzCl}{||}}{Az} \quad \text{ou} \quad R - \underset{\underset{AzOK}{||}}{Az}$$

La tendance à la formation de sels est d'autant mieux satisfaite que les atomes mis en mouvement se rangent de telle manière qu'il se forme $R - \underset{\underset{Az}{|||}}{AzCl}$ et KOX qui sont des sels.

Encore qu'on ne puisse l'utiliser que comme preuve de la différence très nette des deux formes de sels alcalins, il faut cependant mentionner l'observation importante de Bamberger, d'après laquelle :

Les sels alcalins normaux se transforment immédiatement en éthers diazoïques, tandis qu'au contraire les sels iso ne le sont pas.

On n'est pas encore arrivé à se mettre complètement d'accord sur la structure profonde des éthers diazoïques qui ne sont d'ailleurs connus que sous une seule forme. Hantzsch les considère comme des corps *iso*, et ensuite, en toute certitude, comme appartenant à la série anti ; Bamberger tient l'hypothèse pour inexacte, quoiqu'il admette également la forme *iso* sans qu'un jugement décisif puisse ne pas paraître prématuré. Il me semble cependant qu'avec les données dont nous disposons actuellement, les propriétés ne sont pas si entièrement confuses.

D'après la conception dont il s'agit ici, le cours de la réaction devrait être :

$$R.\underset{\underset{Az}{|||}}{AzO}.K + CH^3.OH = K.OH + R.\underset{\underset{Az}{|||}}{AzOCH^3} \ (= R.\underset{\underset{AzO}{|}}{Az}.CH^3)$$

La propriété toujours très particulière que possède l'alcool de former directement l'éther d'un acide avec le sel de potassium de cet acide doit avoir pour cause naturelle que le sel alcalin a une position exceptionnelle. CH^3 s'accorde mieux que K avec l'acide particulier. On ne rencontre pas les propriétés correspondantes dans les sels oximiques. Il n'y a aucun motif de réaction. Ce qui est, en tout cas, beaucoup plus remarquable, c'est que l'on n'observe pas la transformation si facile en nitroso méthylaniline et que le sel d'argent *iso* donne avec l'iodure de méthyle CH^3I l'éther facilement reconnaissable à son odeur pénétrante (2).

L'oxyde de méthyldiazonium $R.\overset{V}{Az}(\overset{III}{Az}).O.CH^3$, relativement aux formules possibles. $R.\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}O.CH^3$ et $R\overset{III}{Az}(AzO)CH^3$, serait plus conforme à la seconde surtout parce qu'il appartient à la série des oxydes, comme par exemple, H.O.H, Ag — O — Ag, $C^2H^5.O.CH^3$, $RAz\overset{V}{Az}.O,\overset{V}{Az}AzR$ dans lesquels le mode d'action de l'oxygène comme trait d'union entre deux radicaux différents ressort nettement. (Il n'y a aucune raison d'écrire ces corps en deux parties comme, par exemple, $R'AzAz.OCH^3$ (3). L'oxyde mixte serait ainsi une forme de combinaison absolument normale dans laquelle il n'y a, *a priori*, — en n'admettant aucune force extérieure — aucune tendance particulière d'un atome à se substituer à un autre, ou, en d'autres termes, dans lesquels l'oxygène amphogène serait réellement celui qui, conviendrait pour l'azote pentavalent plutôt que pour l'azote trivalent (4), tandis qu'au contraire si l'on en juge d'après les recherches de Hantzsch sur l'éther thiophénylique, pour le soufre qui se comporte dans ce cas d'une ma-

(1) Dans ce cas, l'azote de l'aniline lui-même, se substituant de la manière qu'on lui connait, se liant à un radical monovalent, réalise d'une tout autre manière la condensation à l'azote du nitrile qui est spéciale aux diazoïques. On sort également ici du domaine des diazoïques proprement dits à liaison azotée double ou même triple.

(2) Bamberger. — *Berichte*, 1895, p. 227. — (3) L'eau elle-même ne conduit pas ; ainsi H.O H. et non pas H.OH.

(4) Puisque, comme il faut bien le remarquer, la réaction dont il est question se produit tout à fait spontanément (instantanément et à froid), et en présence d'un réactif (l'alcool lui-même) qui n'exerce aucune action, il n'est pas surprenant que la structure de l'ensemble reste ce qu'elle était au début, tandis que l'autre forme est incapable de réaction.

nière beaucoup moins nette comme amphogène, la liaison azoïque se manifeste entièrement comme une condensation de S ce qui s'exprime par les formules :

$$\begin{array}{ccc} R - Az - OCH^3 & & R - Az \\ ||| & \text{et} & || \\ Az & & Az = SC^6H^5 \end{array}$$

Abstraction faite de la différence des groupes alcooliques, la comparaison se poursuit ici complètement, puisqu'on n'a pu obtenir dans l'un comme dans l'autre cas que l'une des formes prévues ([1]).

Examinons cette hypothèse que les éthers en question, par suite du mode de formation en question, sont des diazoïques vrais : leurs propriétés n'y sont opposées en aucune manière : ils sont tous explosifs et spontanément décomposables ; ils donnent immédiatement avec les phénols des matières colorantes azoïques ; ils sont facilement saponifiés par les alcalis en formant des sels alcalins normaux, tandis que si l'on fait appel dans un but de comparaison aux éthers thiophényliques (d'après Hantzsch, p. 3238), ils ne donnent aucune matière colorante avec les phénols, ils sont stables en eux-mêmes et vis-à-vis des alcalis, ce qui conduit d'une façon décisive à les considérer comme des azoïques, de même que ce qui a été dit plus haut fait considérer les autres comme des diazoïques. La saponification facile dans le cas précédent serait comme un acte inverse de l'action de masse, une nouvelle preuve de la grande mobilité des atomes dans les corps ammoniés par opposition avec la liaison beaucoup plus solide de l'azote azoïque.

Ce qui nous est connu jusqu'ici des remarquables éthers diazoalcoylés ne contredirait en aucune manière la structure ammoniée des sels alcalins normaux, mais bien plutôt, à mon avis, pourrait en constituer une preuve décisive.

On peut également mentionner, jusqu'à un certain point, comme une preuve de l'isomérie de structure en question, quoique moins frappante que celles qui ont été précédemment indiquées, l'observation de Hantzsch d'après laquelle le passage du chlorure diazoïque aux diazotates normaux et le passage inverse ont lieu avec une vitesse infinie ([2]).

Il nous reste encore à mettre en évidence d'une manière plus précise les particularités de l'édifice azoammonium pour les rapprocher davantage des particularités correspondantes de la fonction chimique.

---

(1) *Berichte*, 1895, p. 3237.

La supériorité particulière de la liaison oxydique avec $\overset{V}{\text{Az}}$, sur la liaison éthérée proprement dite avec $\overset{III}{\text{Az}}$ est prouvée bien davantage par ce fait que les sels d'argent, d'après la méthode habituelle de préparation des éthers au moyen des sels métalliques et des iodures alcooliques, donnent sans aucune différence le même produit désigné comme oxyde ; dans la forme *iso*, la transformation en forme normale ou oxyde peut se produire lors de l'introduction du méthyle ou même déjà s'être réalisée auparavant dans le sel d'argent lui-même.

$$\begin{array}{ccccccccc} R.\ Az & & R.\ AzOAg & + & CH^3I & = & AgI & + & R.\ AzOCH^3 \\ || & \text{ou} & ||| & & & & & & ||| \\ AzO.\ Ag & & Az & & & & & & Az \end{array}$$

D'autre part, si les choses se passent ainsi, cela ne peut tenir qu'à l'affinité toute particulière de l'iode pour l'argent qui fait que la réaction se produit avec une facilité exceptionnelle, pour ainsi dire sans effort. Autrement, si l'on opère à une température plus élevée avec le sel alcalin, et avant tout en présence d'un excès de l'alcali, servant à protéger le sel, comme la tendance à la combinaison de l'atome peut, ainsi que cela est très naturel, se faire sentir, tandis que l'oxyde d'abord formé est transformé beaucoup plus facilement et entièrement d'une autre manière, C s'unit à $\overset{III}{\text{Az}}$ et l'oxygène n'agit pas comme amphogène, mais comme pivot de radical ou comme on le dit aujourd'hui comme conducteur avec le second atome d'azote, c'est-à-dire qu'il se forme ici sans destruction des deux formes salines, avec l'iodure de méthyle, la nitrosophénylméthylamide, d'après la formule :

$$\begin{array}{ccccccccc} R.\ AzO.\ K & & R.\ Az & + & CH^3I & = & KI & + & R.\ Az.\ CH^3 \\ ||| & \text{ou} & ||| & & & & & & | \\ Az & & AzO.\ K & & & & & & AzO \end{array}$$

Schraube et Schmidt ont obtenu de cette manière avec le sel *iso*, jusqu'à 80 °/₀ de méthylaniline à partir du corps nitré tout d'abord formé, mais facilement décomposable. C'est là le motif qui a conduit à attribuer la formule R AzK.AzO à un nitrosophénylammonium de sel plus stable nouvellement découvert.

(2) Comme je ne trouverai plus une occasion nouvelle de mettre en évidence le mémoire particulier (*Berichte*, 1896, 1067), sur le nouveau diazonium, je profite de celle qui se présente pour remarquer que la comparaison (10725) entre l'*ammonium* et le *diazonium*, vis à vis de l'action des chlorures et des alcalis et les conclusions qu'on en a tiré n'ont pas fourni le résultat qu'on avait en vue : puisque d'après nos travaux les diazotates normaux ont la configuration des corps *syn*, il résulte de la transformation du diazonium par les ions hydroxyles que de même que le chlorure d'ammonium se décompose en ammoniaque et eau, de même le chlorure de diazonium doit fournir l'hydrate de syndiazobenzène. Les réactions dont il est question ici, ainsi que les hydrates d'ammonium laissés de côté par Hantzsch s'expriment très simplement :

$$AzH^4OH = H^3Az + H.\ OH \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} R.\ AzOH \\ ||| \\ Az \end{array} = \begin{array}{c} R.\ Az \\ || \\ AzOH \end{array}$$

Le premier coup d'œil que l'on jette sur les formules montre que les réactions de décomposition sont en elles-mêmes de nature différente.

Hantzsch [1] a complètement raison lorsqu'il rapproche l'énergie du phényldiazonium de sa propriété d'être quaternaire, et qu'il le compare à l'iodonium, comparaison déjà effleurée par Bamberger [2].

$\overset{III}{I}RHCl$ (R représente comme dans ce qui précède C^6H^5), n'existe pas.

$\overset{III}{I}R^2Cl$ est un sel complet. L'ammonium dans $\overset{V}{Az}RH^3Cl$ est très faiblement basique, bien davantage dans $\overset{V}{Az}\overset{I}{R}(\overset{III}{Az})Cl$. Pour l'aptitude à agir comme radical basique, ce qui paraît être le plus particulièrement important, c'est que le degré de saturation plus élevé de l'élément qui sert de pivot soit complètement garanti. L'hydrogène est trop mobile ; $\overset{III}{I}H^2Cl$ reste en toutes circonstances ; $\overset{I}{I}H + HCl$. $\overset{V}{Az}H^4Cl$ se dédouble à température élevée en $\overset{III}{Az}H^3 + HCl$. Si le groupe phényle ne remplace que partiellement l'hydrogène comme dans le chlorhydrate d'aniline. $\overset{V}{Az}(C^6H^5)H^3Cl$, cela ne produit aucune différence, et cela détermine l'affaiblissement du positif. Si l'on pouvait préparer $Az(C^6H^5)^4$ ce serait certainement un radical nettement basique. Le terme final de l'évolution de la combinaison est, dans ce cas particulier, la forme binaire pour l'iode, quaternaire pour l'azote.

Mais le diazonium possède sur tous les autres radicaux quaternaires, par exemple le tétraméthylammonium dans le chlorure $Az(CH^3)^4Cl$, l'avantage particulier que la décomposition indiquée comme déterminant l'abaissement de la capacité de saturation de l'azote est impossible. En effet, un atome d'une matière élémentaire de (Az) s'unit à la fois à deux des valences caractéristiques de la trivalence et à l'une des valences caractéristiques de la pentavalence, et, en conséquence, il ne peut se produire de dédoublement ammoniacal (dans le sens de $AzR^3 + RCl$) ; c'est la même propriété qui m'a conduit au début à voir dans le chlorure diazoïque une preuve décisive de la pentavalence de l'azote.

Dans cet édifice développé d'une manière particulièrement complète comme quaternaire, on pouvait trouver une explication suffisamment satisfaisante de l'aptitude extraordinaire à la combinaison, aussi bien du radical positif sous l'action des acides que du radical agissant négativement, sous l'action des alcalis, par l'oxygène.

De même que $\overset{V}{Az}\overset{I}{R}\overset{III}{Az}.Cl$ correspond à $\overset{V}{Az}H^4.Cl$, de même $\overset{V}{Az}\overset{I}{R}\overset{III}{Az}O.K$ correspond à $\overset{V}{Az}\overset{II}{O}\overset{II}{O}OK$ ou aux sels oxygénés du nitryle AzO^2, d'où il résulte d'une manière remarquable, semblablement au diazonium, que l'on peut obtenir à côté l'un de l'autre le chlorure facilement décomposable par l'eau et le sel de potassium typique pour le sel oxygéné, d'après le schéma très intéressant :

$$\overset{III}{H^2RAz} + HCl = H.\,\overset{V}{HRAz}.\,Cl \longrightarrow \overset{III}{Az}\overset{V}{RAz}.\,Cl$$

$\overset{V}{Az}\overset{II}{O}\overset{II}{O}.\,Cl$	$\overset{V}{Az}\overset{II}{R}\overset{III}{Az}.\,Cl$	$\overset{V}{Az}H^4.\,Cl$
$\overset{V}{Az}\overset{II}{O}\overset{II}{O}O.\,K$	$\overset{V}{Az}\overset{I}{R}\overset{III}{Az}O.\,K$	—

Le terme du passage, tant du phényl que de l'azote trivalent, entre les positifs et les négatifs, encore que toujours avec une tendance prédominante vers les négatifs, paraît se faire communément sous l'influence des impulsions différentes pour le double rôle de substituant de l'hydrogène aussi bien que de l'oxygène, d'H^4 comme de O^2.

Le phénylazoammonium prend ainsi une situation réellement exceptionnelle ; mais, ainsi qu'il résulte de ce que l'on a vu plus haut, c'est seulement par comparaison avec l'ammonium lui même et ses dérivés immédiats AzH^4 jusqu'à AzR^4 et non pas par comparaison à l'ammonium négatif, à l'ammonium oxygéné, AzO^3 puisque le composé azophénylé se présente comme un terme de transition qui, relativement à l'aptitude de combinaison avec Cl comme avec OK,

---

Il est effectivement vrai que l'hydrate d'ammonium subit très facilement le dédoublement en ammoniaque, mais cela ne prouve pas qu'il n'existe pas. L'hydrate de diazonium, par migration de certains atomes, peut être transformé en azohydrate : ceci peut être considéré comme un fait, mais il ne s'ensuit pas davantage qu'il n'existe pas, sans avoir égard à ce fait que, mis en liberté, il perd très facilement de l'eau comme l'hydrate d'argent. Il reste encore à répondre à la question de savoir s'il a été réellement prouvé que le chlorure de diazonium donne avec deux molécules de potasse le chlorure de potassium et le synacétate de potassium, ou surtout si en réalité « effectivement » (p. 1057), et non pas seulement « *théoriquement* » il ne se forme pas à côté des diazoïques stables deux séries de *diazonium* et de *synazo* instable, c'est-à-dire en tout trois classes.

(1) *Berichte*, 1896, p. 1069.
(2) *J. f. prakt. ch.* [2], 51, 510.

ne présente plus aucune analogie avec les deux termes extrêmes ; dans chaque série, celle de l'ammonium comme celle du nitryle, les membres typiques se ressemblent autant qu'il est possible.

Il n'y a pas grand'chose à dire relativement au sel stable. L'acide qui lui correspond d'après la formule des sels $R\overset{III}{Az} = \overset{III}{Az}O.K$ serait naturellement un acide oximique agissant avec les deux atomes d'azote, de la manière tout à fait habituelle, comme atome double.

Le résultat final de toute cette exposition est donc le suivant : à mesure que notre connaissance des corps diazoïques isomères s'est élargie et approfondie, nous avons accentué la vraisemblance de cette hypothèse : ce ne sont pas des stéréisomères, mais des isomères de structure que l'on doit considérer comme des isomères diazo ou azo ($\overset{V}{Az}\overset{III}{Az}$ ou $\overset{III}{Az}\overset{III}{Az}$).

D'après l'explication justifiée de Bamberger, la polémique est terminée de son côté, et il a dit son dernier mot sur cette question. S'il devait s'ensuivre une interruption de ses recherches expérimentales sur ce domaine, ce serait pour la science une perte difficilement réparable. Ce cas ne se produira pas, espérons-le. Il y a, d'ailleurs, bien assez de points obscurs qui méritent un éclaircissement. C'est avec désir de fournir la preuve de sa victoire dans ce tournoi que j'ai entrepris de développer ce mémoire et c'est le seul motif de mon intervention nouvelle relativement aux corps diazoïques.

Si l'on imaginait que tout le monde reconnût que c'est bien là le résultat final de cette lutte, il serait désormais impossible de soutenir plus longtemps la stéréothéorie des diazoïques sous sa forme actuelle, avec des formules stéréochimiques limitées uniquement aux cas exceptionnels. Il est bien certain que cela ne diminue en aucune manière la valeur des belles découvertes dont Hantzsch a enrichi la diazochimie, ni son mérite particulier d'avoir dirigé des recherches très sérieuses en vue de répondre à cette question : Quelle est la constitution des diazoïques ? Ce qu'il a fait valoir pour sa théorie n'est pas perdu pour la science, ni dans l'ensemble, ni dans les détails. Il faut, par contre, éliminer complètement l'idée générale qu'il admettait au début et qui provenait d'une époque où l'on ne considérait que l'azote trivalent.

En d'autres termes, si nous plaçons *a priori* cette tendance au premier plan, il n'est plus étonnant que la variation dans la capacité de saturation, et avec elle presque toutes les autres propriétés de l'élément constituent une loi naturelle d'une plus haute importance que le pouvoir de faire changer, par une structure spéciale différente du complexe, les propriétés de l'ensemble d'après des règles déterminées à sa guise.

Je n'ai pas besoin de répéter ici que je me suis cru permis de m'exprimer sur l'édifice des diazoïques parce que j'ai cru trouver en eux l'exemple le plus frappant en faveur de la pentavalence de l'azote. Les nouvelles explications au sujet de la signification décisive de cette pentavalence, relativement à la constitution des corps diazoïques, qui me paraissent évidentes par les dernières observations de Bamberger — point final, pour ainsi dire de ses nombreuses recherches dans le domaine de la diazochimie — m'ont trop surpris et devaient me paraître trop importantes pour ne pas m'obliger à sortir du silence, peut-être trop prolongé, que j'avais observé pendant cette polémique et à dire quelques mots, à mon point de vue particulier, sur cette conception structurale de l'isomérie des diazoïques, combattue, mais moins douteuse que jamais. Je me crois également tenu à faire prochainement l'essai de fournir une contribution peut-être insignifiante à la signification des énigmes que présente la persistance de cette pentavalence et aux cas semblables où elle perd sa valeur.

Enfin, il me reste encore à ne pas passer sous silence la grande hésitation dont j'ai eu à triompher relativement à tout ce dessein de me placer en critique contre un chimiste diazoïque tel que Hantzsch, vis-à-vis d'une conception théorique fondée sur des travaux de plusieurs années ; cette situation que j'aurais évitée le plus possible *a priori*, je ne pouvais m'en désintéresser en aucune manière par suite de l'importance du sujet. Ce qui était pour moi l'important dans le cas actuel, c'était la comparaison des recherches sur les diazoïques en question avec les nécessités supposées des lois générales relatives aux combinaisons. Pour faire une démonstration relativement complète, il m'était impossible de ne pas citer quelques faits relativement à l'opinion adverse.

Malgré ces hésitations personnelles, j'ai persisté à développer dans ce mémoire mes considérations sur le domaine de la diazochimie, et cela indépendamment des raisons que j'en ai données, pour une autre qui en est voisine, à savoir que, dans les questions scientifiques difficiles à résoudre comme celles-ci, il n'est pas sans utilité qu'elles soient traitées à des points de vue différents. Le jugement final ne peut qu'en être facilité.

Ce qu'il y a de certain, c'est l'importance exceptionnelle des découvertes récentes dans la chimie des diazoïques aromatiques. Ces résultats intéressent directement la chimie de l'azote, et, par suite, la chimie tout entière.

EXPLOSIFS

Sur la stabilité chimique des explosifs nitrés.

Par **M. Oscar Guttmann**.

(*Dingler's Polytechnisches Journal ;* Stuttgart, 1897, p. 37).

Je ne crois pas nécessaire de rappeler ici ce que l'on entend par « explosifs nitrés ». J'aborde donc directement le sujet qui m'occupe, c'est-à-dire la « stabilité chimique » de cette classe d'explosifs.

Au point de vue chimique, les explosifs nitrés sont des corps peu « cohérents » ou, si l'on veut, peu stables. Exposés à une température d'environ 180°C., presque tous font explosion ; mais, déjà bien au-dessous de cette température, il se produit, en quelque sorte, une disjonction des molécules, conséquence de la formation de peroxyde d'azote. Celui-ci, d'ailleurs, aussitôt après sa formation, subit à son tour une décomposition partielle ou totale. En parlant de la stabilité chimique des explosifs nitrés, nous avons donc surtout à étudier les circonstances dans lesquelles ces explosifs sont susceptibles de se décomposer avec formation de peroxyde d'azote.

A l'heure actuelle, les principaux explosifs nitrés sont : la nitrocellulose — qu'elle provienne de coton, de bois, ou de toute autre matière cellulosique — et la nitroglycérine, ou bien, enfin, un mélange quelconque de ces deux corps. Parmi les explosifs nitrés secondaires, nous classerons la nitrobenzine, le nitrotoluène, l'acide picrique, les picrates, etc. Aujourd'hui, tous ces corps sont préparés à un état de pureté tel, que la seule cause qui puisse provoquer leur décomposition est l'action de la chaleur. Toutefois, dans certains cas, quelques substances ajoutées à ces corps, soit pour neutraliser les traces d'acide libre qu'ils peuvent contenir, soit dans le but d'atténuer ou d'augmenter leur pouvoir explosif, peuvent avoir quelque influence sur leur stabilité. J'en dirai autant du traitement mécanique qu'on leur fait subir pour les amener à une forme convenable.

Pour rechercher si un explosif est susceptible de décomposition aux températures qu'il est appelé à supporter dans les conditions ordinaires de magasinage, de transport, etc., on a proposé plusieurs méthodes, et toutes ces méthodes ont pour but de mettre en évidence la formation de peroxyde d'azote.

En Autriche, les règlements obligent de placer une bande de papier de tournesol dans chaque caisse de dynamite ; en ouvrant les caisses, le magasinier peut voir immédiatement si la dynamite est devenue acide ou non.

La méthode du colonel Hess, membre de la Commission de l'armée autrichienne, consiste à chauffer l'explosif, et à diriger les vapeurs qui se dégagent dans une solution d'iodure de potassium.

Dans quelques autres pays, l'explosif est soumis à une température variant de 100° à 135°C. pendant des périodes de temps comprises entre un jour et une semaine. L'absence de fumées rouges est prise comme indication de la stabilité de l'explosif.

En Angleterre, le ministère de l'intérieur a prescrit, sur la proposition du D[r] Dupré, un essai avec lequel sont familiarisés tous ceux qui s'occupent plus ou moins d'explosifs, depuis qu'il a été adopté dans presque tous les autres pays. J'ajouterai tout de suite que c'est grâce à cet essai que la fabrication des explosifs a pu faire de si grands progrès au cours de ces dernières années. La méthode de Dupré consiste à chauffer l'explosif dans un tube à essais à une température déterminée (actuellement 170°F. pour le fulmi-coton et 180°F. pour la majeure partie des autres explosifs). Ce tube porte un bouchon de caoutchouc traversé par une baguette de verre à laquelle est suspendue une bande de papier à l'iodure de potassium amidonné, imbibée au préalable au moyen d'une solution à parties égales de glycérine et d'eau. On note le nombre de minutes qui s'écoulent entre l'introduction de la bande de papier et le moment précis où apparaît à sa surface une trace brune d'intensité déterminée. En Allemagne, on emploie un papier à l'iodure de zinc amidonné.

Je reviendrai plus loin sur cet essai. Pour le moment, je voudrais examiner quelques-unes des causes qui peuvent déterminer la décomposition des explosifs nitrés, aussi bien pendant leur fabrication que pendant leur magazinage.

En ce qui concerne, tout d'abord, le coton-poudre, Sir Frederick Abel a reconnu, le premier, que les accidents variés auxquels avait été sujet le produit original de Schönbein et de von Lenk étaient dûs à l'élimination imparfaite de l'acide qui avait servi à nitrer la fibre. Abel a inventé, par la suite, un procédé mécanique de désagrégation du coton qui a pour effet d'ouvrir complètement la fibre et de faciliter, par conséquent, l'extraction ultérieure de l'acide en excès et des

eaux de lavage. Ce procédé donne un fulmi-coton de très grande stabilité qui satisfait pleinement à l'essai légal. Il arrive cependant que, par suite d'un mauvais fonctionnement du centrifuge ou du nombre insuffisant de lavages (ce nombre est, généralement, réglé une fois pour toutes), le fulmi-coton retient une quantité anormale d'acide. Avec quelque attention, cet inconvénient peut être évité sans peine.

On a renoncé, peu à peu, à la pratique qui consiste à incorporer à l'explosif une petite quantité de substances alcalines, telles que : carbonate de soude, de chaux, de magnésie, etc. ; et, en Angleterre, cette opération n'est plus obligatoire. Je crois avoir été le premier à montrer que l'addition de substances alcalines au fulmi-coton ou à la nitroglycérine est absolument inutile et même parfaitement illusoire. S'il se produit réellement une décomposition au sein d'une matière explosive, la petite quantité d'alcali sera bien vite absorbée, et, d'autre part, quelques-unes de ces substances alcalines ont une tendance directe à décomposer les corps nitrés, en sorte que leur présence sera, finalement, plus nuisible qu'utile. Un explosif convenablement purifié, dans les conditions normales de magasinage, ne montrera jamais le moindre signe de décomposition. Je ne puis trouver de meilleure preuve de ce fait que dans le fameux échantillon de nitroglycérine conservé dans la manufacture Nobel à Avigliano. C'est la première nitroglycérine obtenue par Sobrero en 1847. Depuis cette époque, elle a été essayée chaque année, et sa stabilité est toujours restée la même.

Le rôle des diverses substances alcalines ajoutées comme neutralisants aux explosifs nitrés a été étudié par Dupré dans le rapport présenté en 1887 au Comité des explosifs. L'addition de carbonate de chaux ou de magnésie à la dynamite-gélatine n'a aucune influence appréciable sur l'essai de stabilité. L'addition de carbonate de soude a, au contraire, une influence variable, puisqu'elle a pour effet d'augmenter la durée de l'essai pour les mauvais échantillons, et de la diminuer dans le cas d'un produit de bonne qualité. Ceci s'accorde parfaitement avec ce que je disais plus haut, puisque, dans un mauvais échantillon, le carbonate de soude neutralisera l'acidité déjà développée, tandis que, dans un bon échantillon, il tendra tout simplement à décomposer la substance.

D'après mes propres recherches, l'addition de carbonate d'ammoniaque à la gélatine détonante, dans le but de la neutraliser, provoque la décomposition à un degré tel que le fulmi-coton disparaît en partie et que la nitroglycérine suinte à travers les caisses au point d'en imprégner le plancher du magasin. L'ammoniaque, qui provient de la facile décomposition du carbonate d'ammoniaque, agit facilement sur tous les explosifs nitrés, et plus facilement sur le fulmi-coton que sur la nitroglycérine.

Pour l'acide picrique, les picrates, la nitrobenzine, le nitrotoluène, etc , l'observation est la même que pour le fulmi-coton. Ces composés, lavés avec soin et débarrassés de toute trace d'acide libre, sont stables, et leur degré de stabilité dépend uniquement de leur neutralité plus ou moins parfaite. Pour quelques-uns de ces corps, la cristallisation répétée est un excellent moyen de purification. Pour les autres, le lavage à fond est encore le procédé qui donne les meilleurs résultats. Ce lavage peut, d'ailleurs, être fait à l'eau alcaline pour faciliter l'élimination des dernières traces d'acide libre.

La nitroglycérine étant un liquide huileux, sa purification est plus difficile, puisque toutes les particules ne peuvent être atteintes par le liquide de lavage. On réalise cependant un contact assez intime en agitant le mélange au moyen d'air comprimé. Ce procédé a, d'ailleurs, un effet secondaire, qui est de peroxyder les dérivés nitrés inférieurs accompagnant toujours le produit principal. Pour neutraliser la majeure partie de l'acide, on ajoute à l'eau de lavage du carbonate de soude en poudre ; les dernières traces d'acide sont éliminées par des lavages répétés à l'eau chaude ou froide, pure ou additionnée d'une petite quantité de carbonate de soude.

Il y a quelques années, j'ai eu sous les yeux l'exemple d'un certain nombre de charges de nitroglycérine, fabriquées pendant plusieurs jours consécutifs, et dont aucune ne pouvait satisfaire à l'essai calorifique. Les soupçons se portèrent sur la glycérine et sur l'acide sulfurique employés dans la fabrication. La pureté de l'acide nitrique était hors de doute. Et cependant, des essais répétés en grand avec de la glycérine et de l'acide sulfurique rigoureusement purs montrèrent que la mauvaise marche n'était pas due aux matières premières couramment employées dans l'usine. La supposition que j'avais faite, dès le début, se trouva bien vite confirmée. Il s'agissait simplement d'un nettoyage défectueux du nitrateur. On sait, en effet, que ces nitrateurs sont en plomb, et que l'action du mélange acide sur leurs parois détermine la formation de sulfate de plomb. Par lui-même, le sulfate de plomb n'offrirait aucun inconvénient ; mais il se présente toujours sous forme d'une poudre spongieuse, poreuse, qui retient mécaniquement une grande quantité d'impuretés composées surtout de produits nitreux. Si l'on recueille un peu de ce sulfate de plomb, et si on l'ajoute à un échantillon de nitroglycérine parfaitement pure, l'essai calorifique de cet échantillon donne de mauvais résultats. Dès lors, il est facile de comprendre ce qui se passe en pratique lorsque le nettoyage des nitrateurs est insuffisant : il se détache toujours de petites particules de sulfate de plomb qui restent en suspension dans la nitroglycérine. Pendant

le lavage à l'air comprimé, ces particules peuvent gagner momentanément la partie supérieure du mélange liquide ; mais, en raison même de leur densité, elles retombent rapidement et restent dans la couche de nitroglycérine. Sauf dans le cas de lavages très nombreux, on peut admettre que ces particules ne peuvent être entièrement débarrassées des produits nitreux qu'elles retiennent si énergiquement, en sorte qu'on les retrouvera en quantité plus ou moins grande dans le produit final soumis à l'essai.

Un autre cas, dont j'ai pu constater la fréquence, se présente lorsqu'on lave la nitroglycérine au carbonate de soude. Si, au lieu d'une solution, on emploie le sel solide, il se dépose toujours un peu de boue au fond de la cuve. Cette boue, extraite et lavée avec soin, est nettement alcaline au papier de tournesol. Si, maintenant, on laisse tomber sur cette boue une goutte de nitroglycérine pure, celle-ci accuse bientôt une réaction acide au voisinage de son contact avec la boue. La nitroglycérine est donc décomposée partiellement.

Laissant de côté ces explosifs nitrés relativement simples, je passe aux mélanges explosifs tels que la gélatine détonante. Il ne faudrait pas croire que deux composés nitrés relativement stables à la chaleur doivent nécessairement fournir un mélange d'une stabilité équivalente. En fait, dans beaucoup de cas, c'est le contraire que l'on observe. La gélatine détonante, par exemple, est préparée en dissolvant du fulmi-coton dans de la nitroglycérine. Cette incorporation s'effectue avec l'aide d'une douce chaleur. Je montrerai plus loin que certains composés nitrés peuvent dégager du peroxyde d'azote à des températures bien inférieures à celle indiquée par l'essai officiel. Dans tous les cas, la stabilité finale de la gélatine détonante dépendra évidemment de la température à laquelle le mélange a été préparé et des divers traitements mécaniques qu'on lui aura fait subir. La même observation s'applique aux mélanges de picrates, aux solutions de fulmi-coton dans la nitrobenzine, etc.

Dans la fabrication des poudres en paillettes (poudres sans fumée), la pâte est généralement laminée en feuilles au moyen de cylindres chauffés à la vapeur. Dans d'autres fabrications, la pâte est obtenue en incorporant les matières premières dans des pétrins mécaniques, et ce traitement détermine toujours une notable élévation de température. Toutes ces opérations, à mon avis, ont pour résultat de réduire la durée de l'essai calorifique. Comme j'ai déjà eu l'occasion de le dire, tout traitement à température élevée détermine un dégagement local de peroxyde d'azote qui, une fois commencé, se poursuit de plus en plus rapidement.

Tout ce que je viens de dire intéresse évidemment beaucoup plus le fabricant d'explosifs que le consommateur, celui-ci étant toujours en droit d'exiger un produit de bonne qualité, dont la manipulation présente le minimum de danger possible.

Beaucoup d'explosifs actuellement en usage sont des mélanges d'un caractère assez complexe, et il me semble que, jusqu'ici, l'influence particulière de chacun de leurs constituants n'a pas été étudiée d'assez près. Ma longue expérience dans la manufacture des explosifs m'a mis à même d'élucider quelques uns des points qui touchent à cette question, et je vais essayer de les mettre en lumière.

Les explosifs qui présentent aujourd'hui le plus d'intérêt sont : le fulmi-coton, la dynamite, la gélatine détonante, la gélignite et toutes les variétés de poudres sans fumée. Sur le fulmi-coton, je crois avoir dit tout ce qui pouvait l'être dans l'état actuel de nos connaissances.

La dynamite est, comme l'on sait, de la nitroglycérine absorbée dans une silice poreuse telle que le kieselguhr. La gélatine détonante est une dissolution de fulmi-coton dans la nitroglycérine. Quant à la gélignite, c'est également une solution de coton-poudre dans la nitroglycérine, mais plus fluide que la précédente et mélangée avec une matière absorbante formée de nitrate de potasse et de pulpe de bois. La nitroglycérine peut exsuder aussi bien de la gélatine détonante que de la dynamite, lorsqu'elle n'est pas suffisamment retenue par la matière absorbante. Cette exsudation constitue donc une instabilité purement mécanique. Dans le cas de la dynamite, l'exsudation dépend à la fois de la capacité d'absorption du kieselguhr et de la température à laquelle l'explosif peut être soumis pendant le magasinage. Si la température est trop basse, la nitroglycérine se congèle, et, à cet état, sa diminution de volume atteint environ 10 $^{0}/_{0}$. Dans ces conditions, elle quitte donc les parties externes de la matière absorbante, et, si elle vient à se liquéfier de nouveau, elle peut ne pas se disséminer uniformément dans toute la masse. Lorsque la température est, au contraire, trop élevée, la nitroglycérine se dilate, et, si la terre d'infusoires a été légèrement sursaturée au moment de l'absorption, elle exsudera.

Il faut encore mentionner le rôle très curieux de l'humidité atmosphérique qui déplace la nitroglycérine par simple osmose.

Dans le cas de la gélatine détonante, la qualité du coton-poudre a une importance considérable. On sait aujourd'hui que sa teneur en azote et sa solubilité ne sont pas les seules causes qui le rendent plus ou moins apte à retenir la nitroglycérine.

La sensibilité de la dynamite et de la gélatine détonante à l'action de la chaleur semble augmenter avec le nombre de constituants qui entrent dans leur composition. On pourrait croire, il est vrai, que, dans le cas de la dynamite, la seule substance à considérer est la nitroglycérine.

En fait, il n'en est rien. Depuis environ douze ans, on a pu observer qu'une nitroglycérine très pure et un kieselguhr apparemment de bonne qualité peuvent donner de mauvaise dynamite. La vérité est que le kieselguhr, qui renferme toujours un peu d'oxyde de fer et de matières organiques carbonisées par la calcination, contient également une assez forte proportion de sulfate d'alumine, et que ce corps, même en faible quantité, décompose la nitroglycérine avec dégagement de peroxyde d'azote.

Il y a quelques années, à l'occasion de nombreux envois de gélignite en Australie, on constata que plusieurs chargements, provenant de fabriques différentes, ne répondaient plus aux essais calorifiques imposés par les acheteurs au débarquement. La plupart de ces marchandises durent être condamnées et détruites sur place. Dans ce genre d'affaires, il faudrait évidemment tenir compte des difficultés de l'arrimage à bord, du manque de ventilation dans les cales, de la température parfois excessive que subissent les marchandises au passage des régions tropicales, enfin, du climat même des pays importateurs, surtout si les explosifs sont débarqués pendant la saison chaude. Néanmoins, et malgré ces réserves, je pus bientôt me convaincre que, dans le cas en question, la fabrication même avait été défectueuse, surtout en ce qui concernait la pulpe de bois. Comme il est essentiel que l'explosif renferme le moins d'humidité possible, on soumet cette pulpe à une dessiccation très complète, que l'on pousse même, dans certaines fabrications, jusqu'à ce que la substance ait pris une teinte chocolat. Dans d'autres fabriques, on se borne à maintenir la pulpe à la température de 120°C., de manière à la débarrasser simplement de l'eau qu'elle contient. Mais, en général, la dessiccation s'opère dans des tambours rotatifs en fer, munis ou non d'agitateurs, et chauffés extérieurement. Si la pulpe de bois est légèrement carbonisée, il y a évidemment une distillation partielle et, par conséquent, mise en liberté d'acide acétique. Même à des températures relativement basses, il peut y avoir surchauffage en certains points. Il se forme alors des centres de carbonisation qui se développent progressivement pendant toute la durée de l'opération. Jusqu'ici, on n'avait tenu aucun compte de ces particules charbonneuses et de la formation d'acide acétique qu'elles indiquent généralement. Or, l'acide acétique a une action très nette sur l'iodure de potassium. On trouvera dans le tableau ci-dessous quelques chiffres qui montrent à quel point cet acide, formé pendant le séchage de la pulpe, peut influer sur les résultats de l'essai calorifique.

Substances essayées	Avec addition de	Essai calorifique en minutes		
		Avant addition	Après addition	Perte
Gélatine pour gélignite . .	Pulpe de bois et salpêtre . .	31	20	11
— . .	—	33	20	13
— . .	—	50	29	21
— . .	Salpêtre	34	32	2
Nitroglycérine.	3 gouttes d'acide acétique .	30	3	27

En même temps que l'acide acétique, il se forme de l'alcool méthylique ; et, si la gélatine renferme un alcali tel que le carbonate de sodium, la décomposition des corps nitrés par cet alcali sera accélérée par la présence d'alcool.

D'autre part, je ne pense pas que, dans une gélignite exempte d'alcali, la présence d'acide acétique puisse diminuer la stabilité.

J'arrive maintenant à une classe d'explosifs qui s'est considérablement développée en ces derniers temps : je veux parler des poudres sans fumée. L'industrie n'a pas encore dit son dernier mot sur les perfectionnements dont ces corps sont susceptibles, et l'on ne saurait affirmer que la poudre idéale est trouvée à l'heure actuelle. En fait, l'on voit apparaître chaque année de nouveaux explosifs, tandis que l'on continue de perfectionner les anciens. Il n'est donc pas surprenant que l'on ait attaché jusqu'ici plus d'importance à leur fabrication proprement dite qu'à l'étude de leur conservation et de leur sécurité. Si parfaits que soient les essais de laboratoire, le seul moyen qui puisse vraiment renseigner sur la stabilité d'une poudre consiste à l'observer et à l'essayer pendant plusieurs années consécutives.

Les poudres sans fumée que l'on fabrique actuellement sont composées soit de fulmi-coton seul, soit de nitrocellulose mélangée à d'autres composés nitrés tels que la nitroglycérine, la nitrobenzine, etc., avec ou sans addition de nitrates ou de substances analogues. En voulant appliquer à ces explosifs l'essai calorifique dit « à l'iode » on se heurte à des difficultés considérables, provenant des variations de propriétés qu'ils présentent presque tous et de la façon anormale dont ils se comportent lorsqu'on les soumet à l'essai officiel. Dans quelques cas, on a tourné la difficulté en fournissant des instructions spéciales pour l'essai de certaines poudres. Ainsi, la poudre E. C. et la poudre Schultze doivent être préalablement séchées à 120°F., puis exposées pendant deux heures à l'air avant d'être soumises à l'essai ordinaire. La cordite et les poudres analogues

doivent être broyées et passées successivement à travers trois séries de tamis ; la portion qui reste sur le second tamis doit seule être soumise à l'essai.

En septembre 1895, M. Hermann Güttler, de Reichenstein, le fabricant d'explosifs bien connu, me fit part d'une remarque assez curieuse qu'il avait faite récemment : tandis que sa poudre (la *plastoménite*) fournissait une réaction très nette avec le papier ioduré, la poudre Walsrode n'en donnait qu'après plusieurs heures de chauffage. De plus, en prenant un papier déjà marqué de la teinte brune caractéristique, et en le plaçant dans un tube à essais avec la poudre Walsrode, la teinte disparaissait. Le fait me parut assez étrange pour que j'en recherchasse l'explication rationnelle. Tout d'abord, je supposai que la poudre Walsrode renfermait une substance capable d'agir sur l'iode mis en liberté à la surface du papier amidonné. Mais j'observai bientôt qu'en plaçant un papier déjà coloré dans un tube à essais, et en chauffant à 180°F., la teinte brune disparaissait et le papier redevenait blanc au bout de cinq minutes. Il est évident qu'à cette température l'iode est aisément volatilisé.

Le papier allemand à l'iodure de zinc me parut présenter une plus grande sensibilité que le papier anglais, car je pus réduire de deux tiers la durée de la réaction et volatiliser l'iode en deux minutes environ. Malgré cela, il était évident que la décoloration était beaucoup trop lente pour pouvoir être assimilée à celle que j'avais observée dans le cas de la poudre Walsrode. D'autre part, j'observai presque aussitôt que les vieilles poudres Walsrode donnaient, à l'essai calorifique, une réaction beaucoup plus rapide que les poudres de récente fabrication. Sans entrer dans le détail des nombreuses expériences que je fis ensuite, je me bornerai à en indiquer le résultat général.

Il existe un grand nombre de corps qui *absorbent* l'iode (les graisses et les huiles, par exemple) ; d'autres s'y *combinent* dans certaines circonstances ; d'autres, enfin, le *dissolvent* simplement. J'ai réussi à prouver que certaines poudres sans fumée peuvent contenir, et contiennent en effet, une grande variété de substances susceptibles de fausser les résultats de l'essai calorifique à l'iode. Ces substances comprennent non seulement l'éther acétique, l'acétone et les huiles, mais encore la vaseline, l'aniline et un grand nombre d'autres ingrédients employés accessoirement aujourd'hui dans la fabrication des explosifs. Les dissolvants, en particulier, ne peuvent être entièrement éliminés pendant la dessiccation, et quelques poudres en retiennent jusqu'à 1 %. Sans doute, cette proportion est trop faible pour qu'il soit possible de la déceler à l'odeur ; mais, lorsqu'on a pulvérisé l'explosif et qu'on vient à le chauffer dans le tube à essais, le solvant se volatilise. Si ce solvant est susceptible de réagir sur l'iode mis en liberté par le peroxyde d'azote, on n'observera pas la formation de la tache brune caractéristique sur la bande de papier. La réaction véritable — en fait, la seule qui intéresse dans l'essai calorifique — se trouve donc masquée. En d'autres termes, un explosif, soumis à l'essai, pourra se trouver dans un état de pleine décomposition par la chaleur sans que cette décomposition soit indiquée par le papier réactif, et cela grâce à la présence, dans l'échantillon, d'une petite quantité d'un dissolvant tel que l'acétone ou l'éther acétique. La teinte brune n'apparaîtra que lorsque le dissolvant aura été chassé en totalité, ou bien encore si le dégagement de peroxyde d'azote est assez abondant pour contrebalancer l'action des substances étrangères.

Dans ces conditions, il n'est pas surprenant qu'avec un explosif fabriqué d'après le brevet de M. Hiram S. Maxim, je n'aie pu observer la réaction caractéristique qu'après deux heures de chauffage à 90°C. Je rappelle que l'explosif en question présente la composition suivante :

Fulmi-coton.	88 parties
Nitroglycérine.	10 —
Huile de castor	2 —

et que le solvant employé est l'acétone.

La même anomalie se présente, bien qu'à un degré moindre, avec la poudre Walsrode et la cordite. Pour la cordite, la durée de l'essai peut varier du simple au double.

Etant donné la température élevée à laquelle les huiles peuvent être soumises sans bouillir ou même sans émettre de vapeur, il ne me semblait pas probable que leur présence pût affecter l'exactitude de l'essai calorifique, et j'étais plutôt tenté d'attribuer les anomalies de résultats à l'acétone seule. Je dus cependant reconnaître bientôt que certaines d'entre elles, et, en particulier, l'huile de castor, émettent des vapeurs à une température relativement basse. Voici, à ce sujet, une expérience caractéristique :

J'ai placé dans un bécherglas une couche d'huile de castor de 2,5 centimètres de hauteur, et je l'ai soumise à la température de 180°F. pendant trente minutes. Ce sont précisément les conditions indiquées pour l'essai officiel des explosifs. Or, au bout de ce temps, la perte de poids s'élevait à 0,245 %. Cette proportion est évidemment considérable par rapport à la très petite quantité d'iode mise en liberté par le peroxyde d'azote dans la majeure partie des explosifs. Dans un autre essai, j'ai placé 20 grammes d'huile de castor dans une capsule de verre plate que j'ai maintenue à la température de 38°C. pendant soixante-douze heures consécutives. La perte de poids était de 0,656 %.

J'hésitais encore à croire que la vaseline pût présenter les mêmes inconvénients. Mais certains résultats anormaux obtenus avec la cordite me conduisirent à envisager la question à un autre point de vue.

J'ai prélevé trois échantillons de fulmi-coton provenant d'une même fabrication et absolument identiques. Le premier fut arrosé avec 5 centimètres cubes d'éther, le second avec trois gouttes d'huile de castor dissoutes dans 5 centimètres cubes d'éther, et le troisième avec trois gouttes de vaseline fondue dissoutes dans la même quantité d'éther. Les trois échantillons furent débarrassés d'éther par chauffage dans une étuve à 40°C., puis soumis à l'essai calorifique ordinaire. Voici les résultats :

	Minutes
Fulmi-coton seul.	9
Fulmi-coton + trois gouttes d'huile de coton . . .	19
Fulmi-coton + trois gouttes de vaseline.	44

D'autre part, un échantillon de vaseline a été soumis à la température de 38°C. pendant soixante-douze heures consécutives. Au bout de ce temps, la perte de poids s'élevait à 0,061 °/₀. C'est avec cette vaseline sèche et avec de l'huile de castor également séchée que j'ai fait les expériences suivantes. Elles ont porté, pour chaque essai, sur 1,5 gr. de fulmi-coton, et les substances ajoutées (trois gouttes) étaient au préalable dissoutes dans l'éther comme précédemment. Cette nouvelle série d'essais m'a fourni les résultats suivants :

	Minutes
Fulmi-coton seul, arrosé d'éther.	16
Fulmi-coton + huile de castor dissoute dans l'éther	32
Fulmi-coton + vaseline sèche dissoute dans l'éther	22
Fulmi-coton + vaseline non séchée dissoute dans l'éther . .	22

La preuve est donc faite qu'il existe dans les poudres sans fumée certaines substances capables d'influencer et de fausser l'essai à l'iode, et que les résultats de cet essai peuvent varier considérablement suivant les conditions du séchage, le degré de finesse de la poudre, etc. Une poudre broyée le soir et soumise immédiatement à l'essai donne des résultats beaucoup plus élevés que la même poudre essayée le lendemain matin. De même, une poudre finement broyée donne de bien meilleurs résultats que la même poudre broyée grossièrement. D'autres fois, une poudre exposée à l'air depuis plusieurs mois donne de meilleurs résultats que la même poudre essayée immédiatement après sa fabrication. En somme, tout dépend donc de l'état de division plus ou moins grande sous lequel se présente l'explosif et de la proportion plus ou moins considérable d'acétone (ou autre solvant) que renferme la substance au moment de l'essai.

De tous ces essais, nous pouvons donc conclure que *l'essai calorifique à l'iode, tel qu'il est prescrit actuellement, est absolument inapplicable à la majeure partie des poudres sans fumée*, puisque l'iode qui devrait être mis en liberté peut être absorbé par des substances étrangères dont l'action est variable. Si l'on considère que, de nos jours, l'essai calorifique à l'iode est considéré comme le critérium de la stabilité d'un explosif, et que les conditions de cet essai sont sensiblement les mêmes dans tous les pays, on comprendra toute l'importance de ma découverte. En fait, il serait regrettable que des manufactures d'explosifs vissent leurs produits rejetés par la faute d'un essai dont les conditions sont mal réglées.

J'ai donc été conduit à rechercher un autre mode d'essai des explosifs qui ne fût pas influencé par les substances étrangères, et qui représentât uniquement l'action du peroxyde d'azote. Il fallait également que cet essai fût applicable dans les conditions analogues à celles que l'on indique pour l'essai officiel à l'iode.

J'ai commencé par étudier tous les réactifs proposés depuis quarante ans pour la recherche de petites quantités de peroxyde d'azote. Un grand nombre d'entre eux peuvent et doivent être rejetés *à priori*, soit qu'ils agissent eux-mêmes chimiquement sur l'explosif, soit que leur emploi nécessite un traitement préliminaire de l'échantillon soumis à l'essai. Il est également essentiel d'éviter l'emploi d'un réactif avec lequel l'explosif doive être mélangé ou agissant comme dissolvant vis-à-vis de celui-ci, car il est impossible, dans ces conditions, d'obtenir des résultats *de durée* absolument exacts.

Voici la liste des réactifs proposés par divers auteurs pour la recherche de petites quantités de peroxyde d'azote :

Griess : Mélange d'acide sulfanilique et de naphtylamine en solution dans l'acide acétique.
Plugge : Nitrate mercurique et phénol.
Jorrissen : Fuchsine dissoute dans l'acide acétique glacial.
Vogel : Rosaniline.
Meldola : Paramidobenzènazodiméthylaniline.
Curtman : Antipyrine.
Kopp : Diphénylamine.
Frankland : Acide sulfanilique et phénol.
Griess : Chlorhydrate de m-phénylènediamine.

Mon but était de trouver un réactif pouvant être employé dans les mêmes conditions que le papier à l'iodure de potassium (suspension d'une bande de papier imprégnée de réactif à l'intérieur d'un tube à essais, etc.), afin de ne rien changer au mode opératoire si commode adopté aujourd'hui dans presque toutes les fabriques d'explosifs. Un des principaux avantages de cette méthode est, d'ailleurs, qu'elle évite tout contact du réactif avec l'explosif lui-même, et, par conséquent, toute action chimique qui troublerait les résultats.

Parmi tous les réactifs que je viens de mentionner, il en est plusieurs qui se recommandent particulièrement par leur sensibilité. Ce sont : l'antipyrine, la métaphénylènediamine, la fuchsine et la diphénylamine. Toutefois, j'ai dû renoncer, dès le début, à l'antipyrine qui ne donne qu'une légère teinte verdâtre à peine visible.

La m-phénylènediamine donne, avec le peroxyde d'azote, une coloration jaune, mais la réaction n'est pas très nette, et, de plus, elle est peu visible à la lumière artificielle.

En ce qui concerne l'emploi de la fuchsine, Vogel et Jorrissen recommandent d'en dissoudre 0,01 gr. dans 100 centimètres cubes d'acide acétique glacial. Pour le but que je me proposais cette solution est évidemment trop concentrée ; je l'ai donc étendue d'eau. Une goutte de cette solution de fuchsine placée sur une bande de papier à filtre donne, avec le peroxyde d'azote, une très belle réaction : la teinte passe du rouge au violet, puis, graduellement, au bleu de ciel, au vert, au jaune, et disparaît complètement.

Un inconvénient de ce réactif est que toute trace d'acide minéral fait immédiatement virer sa teinte au jaune. J'avais cru, cependant, pouvoir en tirer parti ; mais, en l'essayant avec un grand nombre de réactifs, j'ai pu observer que le passage de la teinte rouge à la teinte bleue, que je considérais comme tout à fait caractéristique de la présence du peroxyde d'azote, était absolument irrégulier et présentait des variations considérables suivant les cas. Tantôt la coloration violette apparaissait immédiatement avant la teinte bleue ; tantôt la teinte rouge passait immédiatement au violet, puis il s'écoulait un temps fort long avant que la teinte bleue apparût.

J'ai étudié alors l'emploi de la diphénylamine dont la sensibilité, comme réactif du peroxyde d'azote, est considérable. Malheureusement, cette substance ne peut être employée ici comme dans le cas des analyses d'eaux, c'est-à-dire à l'état de solution dans l'acide sulfurique concentré. Outre que l'acide pourrait n'être pas sans action sur le papier réactif, on risquerait d'avoir une réaction peu sensible, à moins de diluer la solution. La diphénylamine se dissout assez aisément dans l'acide sulfurique concentré, mais si l'on étend d'eau la liqueur ainsi obtenue, la diphénylamine se reprécipite. J'ai eu recours à divers artifices pour obvier à cet inconvénient. J'ai observé, en particulier, que si l'on verse dans une fiole quelques gouttes d'eau avec l'acide sulfurique concentré, la chaleur dégagée suffit à dissoudre la diphénylamine. En ajoutant une nouvelle quantité d'eau, il se dégage encore de la chaleur et une grande proportion de diphénylamine passe en solution. On peut, en ajoutant graduellement l'eau, obtenir par ce moyen une solution de diphénylamine à 1/500.

Pour éviter l'évaporation trop rapide de l'eau à la surface du papier réactif, j'ajoutais à la solution de diphénylamine son propre volume de glycérine pure. Une bande de papier à filtre imprégnée de ce mélange constitue un excellent réactif du peroxyde d'azote. Et cependant, au bout de quelques mois, la solution préparée comme je viens de le dire laisse déposer des flocons roses résultant probablement d'une action secondaire de l'acide sulfurique sur la diphénylamine.

Finalement, après bien des recherches et des essais qu'il serait superflu de décrire, je suis arrivé à une méthode très pratique permettant d'utiliser la diphénylamine comme réactif du peroxyde d'azote dans les essais d'explosifs. C'est cette méthode que je vais décrire.

On pèse 0,1 gr. de diphénylamine cristallisée que l'on place dans un flacon à large goulot muni d'un bouchon à l'émeri. On ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (10 centimètres cubes d'acide concentré pour 40 centimètres cubes d'eau) et l'on place le flacon dans un bain-marie chauffé à 50°-55°C. A cette température, la diphénylamine fond et se dissout aussitôt dans l'acide sulfurique dilué. On retire le flacon du bain-marie, on l'agite pendant quelques instants et on l'abandonne au refroidissement. Il suffit alors d'ajouter à cette solution 50 centimètres cubes de glycérine Price (distillée deux fois) et de conserver le mélange dans un endroit obscur.

Voici maintenant comment on conduit l'essai :

L'échantillon doit être tout d'abord finement divisé d'après les indications fournies par les règlements officiels actuellement en vigueur. Pour les poudres sans fumée, le broyage au moulin doit être suivi de trois tamisages. C'est la portion qui reste sur le second tamis que l'on doit prendre comme échantillon moyen. On pèse 1,5 gr. de cette portion que l'on place dans le tube à essais. La bande de papier réactif que l'on fixe à l'extrémité de la tige de verre doit avoir 23 millimètres de longueur et 10 millimètres de largeur. On touche les deux coins supérieurs de la bandelette avec un agiteur trempé au préalable dans la solution de diphénylamine. Le liquide s'écoule lentement, et, lorsqu'il s'arrête, la bandelette se trouve imbibée sur le quart environ de sa longueur. On introduit la baguette de verre dans le tube, et l'on place celui-ci dans un bain-marie chauffé à 70°C. La réaction colorée ne doit pas se produire avant la quinzième minute qui

suit l'heure de l'introduction. Elle se manifeste tout d'abord par la teinte jaune-verdâtre que prend la partie mouillée de la bandelette. A partir de ce moment, il faut surveiller l'essai avec la plus grande attention. Au bout d'une ou deux minutes, en effet, une tache bleu foncé apparaîtra subitement à la ligne de séparation de la partie humide et de la partie sèche. C'est ce point que l'on doit noter très exactement.

Il me semble que cet essai se recommande par sa simplicité, et qu'il ne déroutera pas les chimistes habitués à l'ancien mode opératoire. Je tiens cependant à m'expliquer sur certains motifs qui me font préférer cet essai aux anciens.

La préparation de l'ancien papier réactif exige un nombre considérable d'opérations : purification de l'iodure de potassium par recristallisation dans l'alcool, lavage du papier à filtre, séchage, immersion dans la solution d'iodure, nouveau séchage à l'abri de la lumière, découpage en bandelettes, etc. Encore, cette longue suite de traitements fournit-elle un papier qui ne se conserve que quelques jours. Le mode d'essai que je propose nécessite simplement l'emploi d'un papier à filtre de bonne qualité et d'une solution de diphénylamine pratiquement inaltérable dont la préparation n'exige que quelques minutes. Le titre de cette solution est de une partie de diphénylamine pour 1 000 parties d'eau.

Dans tous ces essais, il est essentiel que l'explosif contienne une proportion d'humidité aussi faible que possible, sinon le papier réactif s'imprègne de vapeur d'eau dès le début, et les résultats de l'observation restent incertains. Il est, cependant, indispensable de ne pas sécher les échantillons à trop haute température, car, vers 45°-50°C., la plupart des poudres sans fumée dégagent déjà de petites quantités de peroxyde d'azote. C'est, du moins, ce que j'ai observé dans toutes mes expériences. Dans ces conditions, les résultats fournis par l'essai seraient évidemment faussés. En Angleterre, les règlements actuellement en vigueur prescrivent de sécher le fulmicoton dans des étuves à circulation d'eau chaude dont la température est maintenue à 120°F. Le séchage ne doit durer qu'un quart d'heure. Ce système est, en somme, acceptable ; mais, à mon avis, il serait avantageux de lui substituer le chauffage pendant une heure entière à 40°C. seulement.

Pour diviser plus facilement la gélatine détonante et les explosifs analogues, on a coutume de les additionner d'une certaine quantité de craie bien pure ; ce procédé est excellent.

Certaines poudres sans fumée ne devraient jamais être séchées, d'abord parce que la proportion d'humidité qu'elles renferment est absolument négligeable, et ensuite parce qu'elles renferment des substances volatiles à la température de 40°C. Par contre, elles doivent toujours être broyées et tamisées. Le but du broyage est double : d'abord, dans un explosif en masses compactes et dures, les gaz qui prendront naissance pendant l'essai devront détruire la structure du grain avant de pouvoir se dégager, et le point essentiel de la réaction se trouvera ainsi retardé. En second lieu, bien que le diamètre du tube soit faible, et que l'explosif s'y trouve sous une épaisseur peu considérable, il y a encore lieu de tenir compte du coefficient de transmission de la chaleur. Si l'échantillon est essayé sous forme de poussière fine, le dégagement du peroxyde d'azote à travers la couche de substance exigera un certain temps. Si, au contraire, l'échantillon est en gros grains, la quantité de peroxyde d'azote dégagé dans un temps donné sera évidemment moindre. Enfin, si la poudre n'était pas broyée du tout, la surface dure des grains (généralement passés à la mine de plomb) offrirait une résistance considérable au passage des gaz. Il est donc essentiel de broyer les échantillons, et de les broyer toujours à un certain degré de finesse, déterminé et adopté d'une façon uniforme pour tous les explosifs d'une même classe. Dans ces conditions, on pourra admettre que le facteur relatif à la transmission de la chaleur et, par conséquent, au *départ* de la réaction, est une constante.

Je viens de dire que le coefficient de transmission de la chaleur n'est jamais négligeable. Quelques expériences relatives à cette question m'ont fourni des résultats remarquables. Dans un bain-marie chauffé à 70°C., la température du laboratoire étant de 12°C., il faut huit minutes et demie pour obtenir une température de 69°,5 C. à l'intérieur d'un tube à essais rempli de cordite ou de ballistite pulvérisée. Pour arriver au même résultat avec la ballistite non pulvérisée, il faut onze minutes. La température s'élève à 60°C. en trois minutes environ, après quoi le thermomètre ne monte plus que très lentement. L'épaisseur du verre n'a qu'une influence insignifiante sur la durée de l'essai. Avec un tube en verre mince, cette durée n'est diminuée que d'une fraction de minute.

J'ai pensé d'abord que le retard apporté à la transmission de la chaleur jusqu'au centre du tube était dû à ce que la moitié de celui-ci se trouve exposée à l'action refroidissante de l'air atmosphérique. Je me suis alors servi d'un tube muni d'un manchon dans lequel je maintenais le vide. Les résultats restèrent sensiblement les mêmes. Si l'on remplit le tube de mercure, il faut deux minutes pour porter ce mercure à 70°C. Le retard dû à la transmission de la chaleur à travers le thermomètre étant de trente minutes, le retard dû à la paroi du tube reste égal à une minute et demie. Le reste du retard, soit six minutes et demie, est donc attribuable à la faible conductibilité calorifique de l'air contenu à l'intérieur du tube.

J'ai ensuite cherché à déterminer si la durée du chauffage n'est pas influencée par la dilatation de l'air et par l'augmentation de pression qui en résulte à l'intérieur du tube. Dans ce but, je me suis servi de deux tubes vides. L'un était hermétiquement fermé au moyen d'un bouchon de caoutchouc. Dans l'autre, le bouchon était simplement posé sur l'orifice. Le bain-marie étant chauffé à 70°C., j'ai noté les résultats suivants :

Temps en minutes	Tube ordinafre		Tube à manchon vide d'air	
	Sous pression	Pression atmosphérique	Sous pression	Pression atmosphérique
	Degrés C.	Degrés C.	Degrés C.	Degrés C.
0	14	14	14	14
1	31 1/2	36	32	37
2	44 3/4	52	45 3/4	53
3	53 1/2	60 3/4	54 3/4	62
4	59 3/4	65	60 1/2	66
5	63 3/4	67 1/4	63 3/4	67 3/4
6	66 1/4	68 1/4	66	68 1/2
7	67 3/4	69	67 1/4	69
8	68 1/2	69 1/4	68	69 1/4
9	69	69 1/2	68 3/4	69 1/2
10	69 1/4	—	69 1/4	—
11	69 1/2	—	69 1/2	—

Il est évident, d'après ces résultats, que la durée de l'essai peut être réduite de deux minutes environ lorsque le tube n'est pas fermé hermétiquement.

Après un nombre considérable d'expériences, j'ai fixé la température de l'essai à 70° C. Un essai du genre de celui qui nous occupe devrait être conduit d'une façon uniforme dans tous les pays, de telle manière que les résultats fussent comparables. En Angleterre, on avait primitivement fixé à 150° F. la température d'essai du fulmi-coton, des poudres Schultze, E. C., etc. Cette température fut portée peu à peu à 170° F. pour le fulmi-coton et à 180° F. pour les autres explosifs. En soumettant la plupart des poudres actuelles au double essai à l'iode et à la diphénylamine, j'ai pu observer que la température de 180° F. est trop élevée, et qu'elle ne laisse pas une marge suffisante pour les erreurs d'expérience. Cette température de 180° F. avait d'ailleurs été adoptée, je crois, parce que certains explosifs pouvaient supporter, pendant des heures entières, des températures un peu moindres sans donner trace de réaction. J'ai déjà expliqué la cause de ces anomalies, et j'ajouterai qu'avec l'emploi de la diphénylamine la réaction s'accomplit dans un temps beaucoup plus court. En l'appliquant, il est rare de trouver une poudre, même d'excellente qualité, qui supporte plus de dix minutes la température de 180° F. sans donner la réaction caractéristique. Il faut enfin remarquer que la température de 70° C. n'est jamais atteinte en pratique, dans les conditions ordinaires de magasinage et de transport.

La sensibilité de la réaction que je propose est extrêmement grande ; la coloration bleue apparaît dans l'espace de quelques secondes, tandis qu'avec le papier à l'iodure de potassium il faut parfois attendre deux minutes avant d'obtenir une teinte brune bien définie. A la lumière artificielle, la coloration bleue n'est pas aussi visible qu'à la lumière du jour ; elle est cependant encore assez nette pour qu'il soit impossible de se méprendre sur le moment précis de son apparition. Dans tous les cas, il vaut mieux examiner la bandelette de papier à la lumière réfléchie que par transparence. Lorsque le résultat est douteux, il suffit de placer en arrière du tube un écran de papier blanc.

Parmi les divers modes d'éclairage artificiel, celui des becs à incandescence est de beaucoup le meilleur. Si le laboratoire est éclairé au gaz ou à l'électricité, il est préférable de placer en arrière du tube un écran de papier teinté en bleu très pâle.

On trouvera dans le tableau ci-après les résultats d'essais comparatifs entrepris sur tous les explosifs actuellement en usage. Ces essais ont été conduits parallèlement avec le papier à l'iodure de potassium (essais marqués I) et le papier à la diphénylamine (essais marqués G). Je ne voudrais pas que l'on vît dans la publication de ces résultats une occasion de réclame pour telle ou telle poudre sans fumée. Il s'agit d'ailleurs là d'échantillons quelconques, obtenus dans le commerce, et les chiffres que je donne n'ont pour but, je le répète, que de comparer entre elles les deux méthodes d'essai.

Il est facile de voir, d'après les résultats obtenus, que la présence d'huile de castor, d'éther acétique, d'acétone, de camphre, de vaseline, etc., rend l'essai à l'iode absolument impraticable, tandis qu'on arrive à des résultats très concordants si l'on emploie la diphénylamine. J'ai fait un nombre considérable d'essais à la diphénylamine sur un même lot de poudres en réglant avec le plus grand soin la température du bain-marie. Les résultats ont toujours coïncidé d'une façon remarquable.

Essai calorifique de différentes poudres sans fumée

Température : 80° C. (176° F.) ; Prise d'échantillon = 1,5 gramme

I = papier à l'iodure de potassium ; G = papier Guttmann à la diphénylamine

Poudres	Remarques	Composition	Durée de l'essai en minutes	
			I	G
Fulmi-coton	De Waltham Abbey		9	8 1/2
Schultze	Petits grains blancs	Nitrocellulose de bois et salpêtre	16	14
E. C. originale	De 1882. Petits grains jaunes	— et salpêtre, sans camphre	10	11
E. C. N° 1	Fabriquée depuis 18 mois. Gros grains grisâtres	Nitrocellulose, salpêtre et camphre	4	5
E. C. N° 2	Fabriquée depuis 18 mois. Gros grains orangé	Nitrocellulose, salpêtre et camphre	25	non essayée
E. C. N° 3	Fabriquée récemment	Nitrocellulose, salpêtre et camphre	76	18
Poudre française J. (de chasse)	1898. Copeaux bruns grisâtres	Nitrocellulose et bichromate d'ammoniaque	10	9
—	1893. Même couleur. Copeaux plus petits	—	10	8
Cannonite	Petits segments cylindriques noirs, rugueux	Nitrocellulose, salpêtre et résine. Noircie à la mine de plomb	13	13
— à fusil	—	—	22	23
Amberite	Gros grains rouges	Nitrocellulose, nitrate de baryte et paraffine	8	9
Walsrode K.	Petits grains gris	Nitrocellulose dissoute dans l'éther acétique	57	22
— R. P.	— blancs	—	50	29
— W. G. P. 92/A.	Tablettes légèrement noircies à la mine de plomb	—	50	21
— revolver	Petits grains gris	—	55	17
— K. P. 2	—	—	50	26
— canon	Tablettes 5 millimèt. carrés, 0,25 millimètr. d'épaisseur	—	75	26
Ballistite de chasse	Tablettes minces noircies à la mine de plomb	Nitroglycérine et nitrocellulose, sans dissolvant	13	13
Von Förster, chasse	Tablettes minces	Nitrocellulose dissoute dans l'acétone	10	8
— fusil N° 2	— noircies à la mine de plomb	—	20	18
— — N° 3	—	—	80	28
Hudson Maxim	Cordes perforées	Nitroglycérine et fulmi-coton	—	9
Plastoménite	Grains bruns	Nitrocellulose et dinitrotoluène	17	17
Rifléite 0,450	Fabriquée depuis 18 mois Tablettes brun foncé	— nitrobenzine	14	18
— —	Fabrication récente. Tablettes brun foncé	—	11	11
— 0,303	Tablettes noircies à la mine de plomb	—	16	17
— 0,250	—	—	10	10
— Z. Z.	—	—	10	11
— revolver	—	—	9	10
— S. S.	Gros grains blancs	—	10	10
— S. R.	— roses	—	12	10
— S. V.	—	—	9	7
Cooppal	Gros grains blancs	Nitrocellulose, salpêtre, paraffine. Solvant : acétone	60	9
Hiram S. Maxim	Préparée d'après le brevet connu	Fulmi-coton, nitroglycérine et 2 % d'huile de castor	60 — 120	11
Cordite à fusil	Fils	—	90 — 37	10
Poudre normale	Petites tablettes	Nitrocellulose	11	11

Ces circonstances m'ont amené à rechercher s'il n'existe pas une relation numérique entre la température de l'essai et le temps qui s'écoule jusqu'au moment où la teinte bleue caractéristique apparaît. Dans ce but, j'ai pris comme point de départ le fulmi-coton de Waltham Abbey qui ne renferme aucune substance pouvant agir sur la diphénylamine, et j'ai comparé les résultats obtenus avec ceux que m'avaient fournis diverses poudres sans fumée. Dans les diagrammes que j'ai tracés, je portais en ordonnée la température et en abscisse la durée correspondante de l'essai. Or, les courbes obtenues pour la ballistite, la poudre J., le fulmi-coton, la cordite et la poudre

Walsrode présentent une allure identique. D'après ces courbes, la relation qui existe entre la température (exprimée en degrés centigrade) et la durée de l'essai (en minutes) peut être exprimée par une progression géométrique de la forme

$$k + m,\ k + 2m,\ k + 4m,\ k + 8m,\ k + 16m, \ldots$$

k étant une constante représentant le retard dû à la transmission de la chaleur à travers la masse de l'explosif et le temps nécessaire au *départ* de la réaction.

Je crois que cette progression géométrique peut s'appliquer à tous les explosifs nitrés, et je serai bientôt en mesure de publier un grand nombre de diagrammes qui confirment cette manière de voir. Je me bornerai, pour le moment, à indiquer quelques formules qui permettent de construire aisément ces courbes. Je les ai calculées avec le plus grand soin, et il me semble superflu de développer ici ces calculs qu'il est d'ailleurs facile de vérifier sur un exemple particulier.

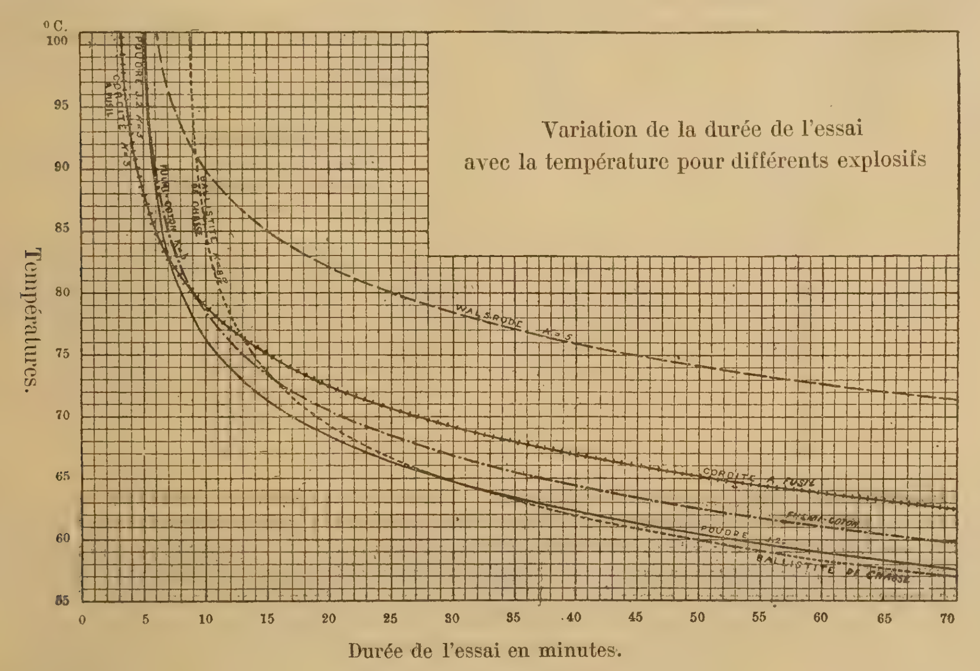


Fig. 1.

Soit :

a, b les durées en minutes trouvées par l'expérience.

$\frac{z}{a}$ le rapport entre deux temps *réels* quelconques dans la progression géométrique.

$d = b - a$ la différence entre les temps, fournie par l'expérience

$m_1, m_2, m_3, m_4, \ldots m_n$ les temps *réels* pour chaque température (sans la constante)

k une constante relative à la transmission de la chaleur et au *départ* de la réaction.

n le nombre de degrés centigrade entre une détermination et l'autre.

f la raison de la progression géométrique.

Nous avons :

$$f = \sqrt[n-1]{\frac{z}{a}} = 1.1487$$

$$m_1 = \frac{d}{f^n - 1}$$

$$a - m_1 = k$$

$$a - k = m_1,$$

$$m_1 f = m_2,$$

$$m_1 f_2 = m_3,$$

$$m_1 f_3 = m_4,$$

$$m_1 f_4 = m_5,$$

et ainsi de suite :

$$m_1 f^{n-1} = m_n.$$

La table ci-dessous donne les puissances de f pour les variations ordinaires de température

$f = 1.1487$	$f^{15} = 8.00$	$f^{29} = 55\ 72$
$f^{2} = 1\ 32$	$f^{16} = 9\ 19$	$f^{30} = 64.00$
$f^{3} = 1\ 52$	$f^{17} = 10.50$	$f^{31} = 73.52$
$f^{4} = 1.74$	$f^{18} = 12.13$	$f^{32} = 84.65$
$f^{5} = 2.00$	$f^{19} = 13.93$	$f^{33} = 97.01$
$f^{6} = 2.30$	$f^{20} = 16.00$	$f^{34} = 111.43$
$f^{7} = 2.64$	$f^{21} = 18.38$	$f^{35} = 128.00$
$f^{8} = 3.03$	$f^{22} = 21.11$	$f^{36} = 147.03$
$f^{9} = 3.48$	$f^{23} = 24.25$	$f^{37} = 178.90$
$f^{10} = 4.00$	$f^{24} = 27.86$	$f^{38} = 194.01$
$f^{11} = 4.59$	$f^{25} = 32.00$	$f^{39} = 222.90$
$f^{12} = 5.28$	$f^{26} = 36.76$	$f^{40} = 256.00$
$f^{13} = 6.06$	$f^{27} = 42.22$	
$f^{14} = 6.96$	$f^{28} = 48.50$	

Prenons, par exemple, la courbe du fulmi-coton. Supposons que nous ayons trouvé 9 minutes pour la température de 80° C et 21 minutes pour la température de 70° C. Nous avons alors :

$$m_1 = \frac{21 - 9}{1.1487^{10} - 1} = \frac{12}{4 - 1} = 4.$$
$$h = 9 - 4 = 5.$$

Températures		Durée en minutes réelle	Durée en minutes apparente
80°	. . . .	4.00	9.00
79°	. . . . $4 \times 1.1487 = 4 \times 1.15 =$	4.60	9.60
78°	. . . . $4 \times 1.1487^{2} = 4 \times 1.32 =$	5.28	10.28
77°	. . . . $4 \times 1.1487^{3} = 4 \times 1.52 =$	6.08	11.08
76°	. . . . $4 \times 1.1487^{4} = 4 \times 1.74 =$	6 96	11.96
75°	. . . . $4 \times 1.1487^{5} = 4 \times 2.00 =$	8.00	13.00
74°	. . . . $4 \times 1.1477^{5} = 4 \times 2\ 30 =$	9 20	14 20
73°	. . . . $4 \times 1.1488^{7} = 4 \times 2.64 =$	10.56	15.56
72°	. . . . $4 \times 1.1487^{8} = 4 \times 3.03 =$	12.12	17.12
71°	. . . . $4 \times 1.1487^{9} = 4 \times 3.48 =$	13 92	19.92
70°	. . . . $4 \times 1.1487^{10} = 4 \times 4.00 =$	16.00	21.00

Si maintenant nous comparons entre elles les courbes du diagramme ci-dessus, nous voyons que, pour le fulmi-coton, la constante est faible et la raison de la progression élevée. La ballistite de chasse possède au contraire une constante élevée et un facteur de progression assez faible.

Une constante élevée indique que la décomposition ne s'effectue qu'au bout d'un temps assez long. Un facteur de progression élevé indique que l'explosif se décompose lentement. Le meilleur explosif sera donc celui qui possède à la fois un facteur élevé et une constante élevée.

A mon avis, il est difficile d'affirmer qu'un explosif doit résister pendant un nombre déterminé de minutes à une température donnée pour présenter une garantie suffisante de sécurité. On peut parfaitement concevoir le cas d'un explosif dont la constante serait voisine de zéro et dont la décomposition exigerait néanmoins un temps considérable à mesure que la température s'élève. D'autre part, on peut avoir affaire à un explosif dont la décomposition est très longue à se produire, mais qui, une fois commencée, se propage avec une grande rapidité.

Si l'on se rappelle que le chauffage à 70° de l'échantillon contenu dans le tube à essai exige huit minutes et demie, on pourra constater avec quelque étonnement que la constante de certaines poudres n'est que de cinq minutes. Elle n'est même que de trois minutes pour le fulmi-coton. Cette anomalie provient simplement du fait que, pour ces poudres, la décomposition commence à des températures inférieures à 80° C. L'*indice d'essai calorifique* d'un explosif sera donc d'autant plus faible que sa constante est inférieure au temps nécessaire pour obtenir l'équilibre entre les températures intérieure et extérieure du tube à essais. Il est donc préférable de fixer une limite inférieure pour la constante, par exemple cinq minutes.

Je ne prétends pas que la méthode à la diphénylamine réduise à néant toutes les objections que l'on a soulevées contre le mode d'essai dit « essai calorifique ». Ceux qui pratiquent ce genre d'essai savent fort bien que, même en opérant dans des conditions identiques, il fournit parfois des résultats très variables. Ces variations subsisteront sans nul doute avec l'emploi de la diphénylamine. A quoi sont-elles dues ? C'est là un point fort obscur et qu'il serait malaisé d'élucider quant à présent. Je suis tenté d'attribuer les divergences de résultats aux conditions physiques dans lesquelles se présente l'explosif ; mais ces conditions physiques dépendent elles-mêmes, du moins en partie, des traitements mécaniques ou chimiques qu'a subis la poudre au cours de sa fabrication. L'essai calorifique restera toujours une méthode empirique. Mais c'est, en somme, le seul que nous possédions à l'heure actuelle, et les indications qu'il fournit, quelque imparfaites qu'elles soient, présentent encore un intérêt incontestable.

M. M.

Sur quelques perfectionnements apportés à la fabrication des poudres sans fumée.

Par **M. Hudson Maxim.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 495.)

Les explosifs sont brûlés de deux façons distinctes :

1° Par combustion de la surface au centre. Cette combustion s'effectue au contact d'une flamme.

2° Par détonation. Dans ce cas, l'explosif est brûlé presque instantanément dans toute sa masse sous une action ondulatoire.

La combustion de la surface au centre exige évidemment un temps appréciable : elle sera donc caractéristique des poudres à canon. La combustion brusque, ou détonation proprement dite, est, au contraire, caractéristique des poudres brisantes, et, en général, de toutes les poudres destinées à produire des effets disruptifs.

La fonction d'un explosif, comme corps simplement combustible ou comme corps détonant, est déterminée, dans une large mesure, par son état physique, par la température de son inflammation et par le volume de l'espace dans lequel s'opère sa combustion. L'équivalent de ces conditions se trouve réalisé lorsqu'on emploie l'explosif en quantité suffisamment grande, et qu'on lui applique un détonateur suffisamment puissant.

On sait que le fulmi-coton peut brûler sans détoner, même en masse considérable. La nitroglycérine, en petite quantité, brûle comme de l'huile, et le fulminate de mercure lui-même peut brûler dans le vide sans détonation. La gélatine dynamite, le plus puissant des explosifs commerciaux, peut être employée en petite quantité comme poudre propulsive, et sous la seule condition de n'être pas comprimée.

Le fulmi-coton à l'état de fibres isolées est constitué, comme on le sait, par une infinité de tubes dont les parois n'offrent qu'une faible résistance ; et cependant, ce corps détone avec la plus grande facilité. Si l'on dissout ce même fulmi-coton dans l'acétone, et si l'on évapore la dissolution, on obtient une masse cornée absolument amorphe et compacte qui ne détone plus dans les conditions ordinaires. Or, cette même masse, réduite en poudre, recouvre ses propriétés détonantes, et il en est de même de la masse fibreuse que l'on obtient en versant dans l'eau la dissolution acétonique de coton-poudre.

De même que tous les explosifs peuvent être brûlés de la surface au centre, en observant certaines conditions, de même tous ces explosifs peuvent détoner dans certaines conditions différentes des premières. Plus un explosif est compact, plus lente est sa combustion de la surface au centre, et plus difficile est sa détonation.

Le fulmi-coton colloïdal, obtenu par évaporation de sa dissolution dans un solvant approprié, brûle trop lentement pour pouvoir produire une quantité suffisante de gaz dans un temps donné. Il est donc nécessaire de l'obtenir sous forme de grains qui brûlent tous à la fois par leur surface. La forme même de ces grains n'est pas indifférente, et leur surface de combustion peut être augmentée par des procédés variant à l'infini. Les grains multi-perforés du système Maxim-Schüpphaus s'appliquent très bien au chargement des pièces de calibre supérieur à 4-5 pouces.

Un autre moyen d'arriver au même résultat est d'incorporer au coton poudre une substance qui active sa combustion, telle que la nitro-glycérine. Le type de ces explosifs est la cordite. Et cependant, les propriétés ballistiques de la cordite peuvent être encore améliorées lorsqu'on l'emploie elle-même sous forme de grains perforés.

On peut encore augmenter la vitesse de combustion du coton-poudre colloïdal en l'immergeant dans la plus petite quantité possible d'un solvant approprié. On le rend ainsi suffisamment plastique pour pouvoir être laminé, étiré en fils, etc. Le produit ainsi obtenu ressemble de très près au colloïde obtenu par dissolution complète du coton-poudre. Il est cependant moins dur, et, sous une épaisseur égale, il brûle plus rapidement.

Enfin, un dernier procédé consiste à agglomérer la trinitrocellulose fibreuse (non dissoute) au moyen d'un collodion préparé en partant d'une variété de pyroxyline plus soluble. Nous citerons, en particulier, la méthode que nous avons fait breveter, et qui est la suivante :

La trinitrocellulose est façonnée en lames de l'épaisseur d'une feuille de papier ou d'une feuille de carton mince. Ces feuilles sont trempées dans un bain préparé au moyen de pyroxyline soluble dissoute dans un solvant qui n'est pas un dissolvant de la trinitrocellulose. En d'autres termes, le papier de fulmi-coton est immergé dans un bain de collodion, lequel peut contenir ou ne pas contenir de la nitroglycérine. On laisse égoutter l'excès de solvant, puis on empile les feuilles les unes sur les autres et on les soumet à une forte pression. On obtient ainsi des tablettes de n'importe quelle épaisseur. La masse est alors placée dans un moule ou une matrice, et perforée de la manière que j'indiquerai plus loin. On peut faire varier la dureté et la densité du produit en faisant varier la consistance du bain, l'égouttage, la pression, etc. Il reste alors à décomposer la substance en bandelettes de la longueur de la chambre à poudre ou de telle longueur que l'on désire.

Il est évident qu'un explosif se présente dans de mauvaises conditions si sa surface de combustion diminue à mesure qu'il brûle. La forme du grain de poudre doit être telle que, pour une densité de charge et un poids de projectile donnés, la combustion initiale fournisse une pression suffisante. De plus, la surface de combustion doit augmenter progressivement, de manière que la pression développée reste constante jusqu'au moment où le projectile quitte la pièce. En d'autres termes, la surface de combustion doit être réglée d'après la pression que l'on cherche à obtenir. Pour une poudre à canon, le desideratum essentiel est donc le réglage du mode de combustion. Les autres sont : l'absence de fumée, la stabilité, le minimum d'action sur le métal de la pièce, enfin le minimum de prix de revient.

Les anciennes poudres noires et brunes n'étant que des mélanges de substances à l'état comprimé se prêtent mal au moulage en grains perforés. Avec l'emploi des poudres sans fumées, composées de fulmi-coton colloïdal ou d'un mélange de fulmi-coton et de nitroglycérine, il devient possible, par un système de perforation multiple, de produire un grain brûlant dans des conditions déterminées. Ce résultat ne s'obtient d'ailleurs pas sans quelque difficulté.

La trinitrocellulose exige une grande quantité de solvant, non seulement pour se dissoudre, mais même pour se transformer simplement en une masse plastique. Les grains ou les cordes que l'on prépare au moyen de cette masse plastique sont difficiles à sécher sans craquelures. Dans tous les cas, ils ne conservent pas la forme primitive du moulage. A moins d'employer une très forte proportion de nitroglycérine, il est donc indispensable de trouver une composition explosive qui puisse être travaillée et moulée à l'état presque sec. C'est à cette condition seulement que l'on pourra obtenir des grains conservant, dans tous ses détails géométriques, la forme qu'ils ont reçue dans la matrice. Il faut, dans ce cas, avoir recours à tout un outillage spécial.

Nous fabriquons actuellement deux poudres sans fumée : l'une est un mélange de nitroglycérine et de diverses celluloses nitrées ; l'autre se compose uniquement de plusieurs espèces de cotons-poudres.

La première de ces deux poudres est obtenue en mélangeant dans un pétrin mécanique, à la température de 120° F., 80 livres de trinitrocellulose à 13,3 °/₀ d'azote, 8 livres de gélatine-pyroxyline à 12 °/₀ d'azote (soluble dans la nitroglycérine au-dessous de 100° F.), 12 livres de nitroglycérine et 33 livres d'acétone pure et anhydre. On ajoute à ce mélange une livre d'urée pure dissoute dans l'alcool méthylique pur. Le mélange est malaxé pendant une heure à la température de 120° F. Le pétrin est chauffé au bain-marie. La masse, qui présente la consistance du miel fondu, est passée entre deux cylindres froids, puis entre deux cylindres légèrement chauffés. A ce moment, la masse ne doit plus contenir que 15 à 20 °/₀ de solvant. Elle est prête pour le moulage.

Les feuilles obtenues comme je viens de le dire sont enroulées de manière à former un boudin de même diamètre que le cylindre de presse. La presse est maintenue à la température de 120°F. par circulation d'eau chaude. Après remplissage, on fait manœuvrer une pompe pour vider d'air les espaces non occupés par la poudre. Cette précaution n'est pas absolument indispensable ; mais elle présente de grands avantages. Le moulage s'opère à la pression de 3000-4000 livres par pouce carré. Les cylindres multi-perforés que l'on obtient ainsi sont découpés en fragments de trois diamètres de longueur que l'on place dans un séchoir. La dessication finale s'opère dans des récipients vides d'air.

Plusieurs années d'expérience ont montré qu'au bout de ce traitement la poudre retient encore une petite quantité de solvant ; mais cette quantité est à peu près fixe pour chaque dimension de grain et elle ne varie plus pendant le magasinage, du moins dans les conditions ordinaires.

Comme je l'ai dit plus haut, l'adjonction de nitroglycérine n'est pas absolument indispensable, et nous sommes à même, aujourd'hui, de préparer dans des conditions à peu près identiques une composition ne contenant que du coton-poudre.

Dans ce cas, nous employons 80 parties de trinitrocellulose, 19,5 parties de gélatine-pyroxyline et 0,5 °/₀ d'urée. Par suite de l'absence de nitroglycérine qui facilite évidemment le moulage, on est obligé de laisser dans la pâte une proportion un peu plus forte de solvant. La poudre finale, exposée pendant deux semaines à la température de 120° F. ne change pas de poids. Par contre, exposée sous forme de poudre fine à la même température, elle perd les dernières traces de solvant.

Au champ de tir de Sandy-Hook (Etats-Unis), on a répandu une certaine quantité de cette poudre sur le plancher d'une salle où elle a été exposée, pendant trois années consécutives, à la chaleur et au froid. En même temps, une égale quantité de cette même poudre fut mise en gargousses que l'on enferma dans des flacons scellés pendant la même période de trois ans. Au bout de ce temps, la première poudre fut mise à son tour en gargousses. Les essais de tir conduits alternativement avec les deux séries de gargousses montrèrent que la poudre exposée à l'air pendant trois années n'avait subi aucun changement.

Ces poudres peuvent être fabriquées industriellement sans frais considérables ; et l'expérience a montré qu'elles pouvaient être obtenues sous une forme chimique à peu près fixe.

L'action toute spéciale de l'urée est bien mise en lumière par son emploi dans la fabrication du celluloïd transparent, des pellicules photographiques, etc. Sans la présence de ce corps, la température à laquelle il faut soumettre le celluloïd provoquerait une décomposition suffisante pour le décolorer. L'urée contrebalance cette décomposition en neutralisant le peroxyde d'azote dès qu'il prend naissance. L'action du peroxyde d'azote sur l'urée donne de l'acide carbonique, de l'eau et de l'hydrogène, c'est-à-dire uniquement des produits volatils qui ne restent pas dans la substance.

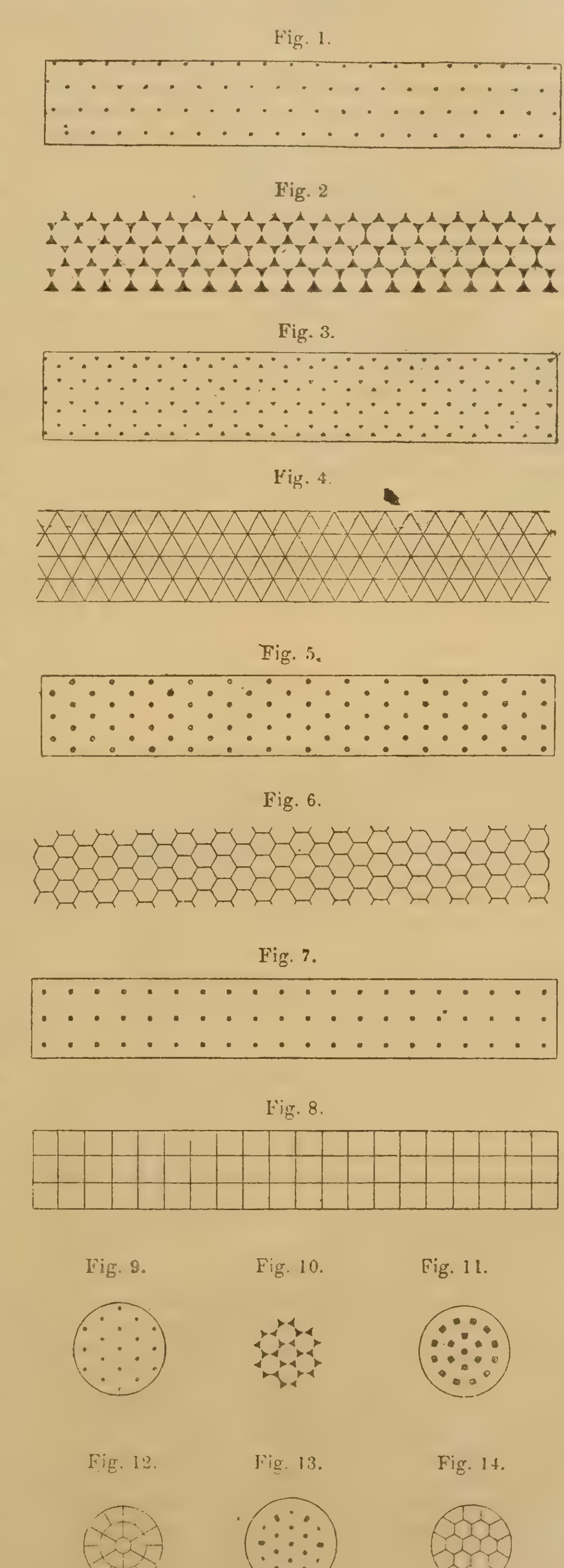
La pyroxyline soluble, combinée à la trinitrocellulose en proportions convenables, fournit un composé plastique que l'on peut mouler avec l'aide d'une faible quantité de solvant et à température relativement élevée. Le produit final est plus compact, plus résistant, et moins susceptible de se craqueler.

Je désire attirer l'attention sur les différentes formes de grains perforés que nous fabriquons. Dans les figures ci-jointes, les dimensions ont été quadruplées. La figure 1 représente une bandelette de poudre perforée transversalement de trous circulaires. La figure 2 représente la même bandelette presque entièrement consumée, et montre l'accroissement de surface de combustion déterminé par l'agrandissement des trous. On remarquera qu'au moment de l'interjonction des trous, il reste encore une portion non consumée. Les figures 3, 4, 5, 6, 7 et 8 représentent des bandelettes de poudre perforées de trous polygonaux. La dimension et la disposition de ces trous sont telles que la combustion de l'explosif est complète au moment précis de l'interjonction des orifices.

Ces bandes ou ces cylindres peuvent être obtenus de n'importe quelle longueur. On en fabrique dont la longueur est précisément égale à celle de la chambre à poudre.

Les figures 9, 10, 11, 12, 13 et 14 représentent des bandes ou des cylindres de poudre perforés longitudinalement de trous circulaires ou polygonaux qui remplissent le même but que les perforations transversales. Le cylindre de la figure 9, perforé de trous circulaires, laisse, vers la fin de la combustion, un squelette représenté dans la figure 10. Pour les autres grains (figures 11 à 14) la combustion est complète au moment de l'interjonction des trous.

J'ai fait un grand nombre d'essais dans le but d'empêcher, ou du moins de retarder l'inflammation de la surface externe des grains, et de confiner ainsi la combustion dans les orifices transversaux ou longitudinaux. On arrive à ce but en recouvrant le grain de poudre d'une feuille de papier non nitré, et vernissant sa surface en la dénitrant, ou bien enfin en la recouvrant d'un enduit de celluloïd non explosif. Ce dernier système m'a donné les meilleurs résultats.



Un nouvel explosif : la tétranitrocellulose.

Par **M. N. Warren**.

(*Chemical News*, LXXV, p. 239.

Si l'on traite la dinitro-cellulose (ou pyroxyline soluble ordinaire) par un mélange à parties égales d'acide nitrique ($d = 1,5$) et d'acide sulfurique concentré, on obtient un dérivé trinitré qui diffère du précédent au point de vue de la solubilité, et dont les propriétés explosives sont beaucoup plus énergiques. Si ce nouveau composé est traité par un agent de déshydratation plus énergique, composé de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide phosphorique anhydre, on obtient un troisième corps qui, après lavage et dessiccation, se présente sous forme d'une masse solide, cassante, pouvant se pulvériser par broyage. En même temps, cette nouvelle substance jouit d'un pouvoir explosif au moins double de celui des corps précédents. Il détone par simple choc, ce qui le distingue nettement des nitrocelluloses ordinaires.

Si l'on fait digérer cette substance dans une solution concentrée de chlorate de potasse, elle devient extrêmement cassante après séchage et peut être aisément réduite en poudre. Elle est donc toute désignée pour servir d'agent de percussion. Autant qu'on a pu s'en rendre compte jusqu'ici, ce nouveau composé serait constitué par de la tétranitrocellulose. Mais, en raison de ses propriétés explosives et des soins minutieux que nécessite sa manipulation, de nouvelles recherches seront nécessaires pour lui assigner une formule définitive.

Soumise à la distillation en présence de potasse caustique humide, cette nitrocellulose dégage de l'hydrogène et de grandes quantités d'alcool méthylique.

Sur quelques caractéristiques des poudres de guerre actuellement en service

Par **M. P. Gerald Sanford**

(*Nitro-Explosives*, p. 260).

Poudres	Calories dégagées par gramme de poudre	Gaz permanents	Vapeur d'eau	Volume total des gaz à 0° et sous la pression de 760 mm.	Composition des gaz permanents					Coefficient d'énergie potentielle
		cc. par gramme	cc. par gramme	cc. par gramme	CO^2	CO	CH^4	H	Az	
Poudre E.C. (anglaise)	800	420	154	574	22,9	40,6	0,5	15,5	20,5	459
Poudre S S. (anglaise)	799	584	150	734	18,2	45,4	0,7	20,0	15,7	586
Poudre Troisderf (allemande)	943	700	195	895	18,7	47,9	0,8	17,4	15,2	844
Rifléite (anglaise)	864	766	159	925	14,2	50,1	0,3	20,5	14,9	799
Poudre B N. (française)	853	738	168	906	13,2	53,1	0,7	19,4	13,6	755
Cordite (anglaise)	1253	647	235	882	24,9	40,3	0,7	14,8	19,3	1105
Ballistite (allemande)	1291	591	231	822	33,1	35,4	0,3	10,1	20,9	1061
Ballistite (italienne et espag.)	1317	581	245	826	35,1	32,6	0,3	9,0	22,2	1088

Les nombres de la dernière colonne (coefficient d'énergie potentielle) permettent de comparer la puissance de ces divers explosifs. Ils sont obtenus en multipliant le nombre de calories par le volume de gaz. Les trois derniers chiffres ont été supprimés pour simplifier les résultats.

Les volumes de vapeur d'eau ont tous été ramenés à la température de 0°C. et à la pression de 760 millimètres.

On sait que la poudre E.C. consiste principalement en nitrocellulose mélangée de nitrate de baryum et d'une petite quantité de camphre. La poudre S.S., ou nitrolignine, est un mélange de nitrocellulose, de nitrate de baryum et de nitrobenzine. La poudre Troisdorf est de la nitrocellulose gélatinisée. La rifléite est également de la nitrocellulose gélatinisée ; mais elle renferme de la nitrobenzine. La cordite contient 58 % de nitroglycérine, 37 % de fulmi-coton et 5 % de vaseline. La ballistite (italienne) est un mélange à parties égales de nitrocellulose et de nitroglycérine additionné de 0,5 % d'aniline. Enfin, la ballistite allemande contient une plus forte proportion de nitrocellulose.

En ce qui concerne les mélanges de nitrocelluloses et de nitroglycérine, la chaleur développée par la combustion augmente avec la proportion de nitroglycérine. Cette règle est fixe, qu'il s'agisse de nitrocellulose à 13,30 % ou à 12,24 % d'azote. L'augmentation est d'environ 10 calories (par gramme de poudre) par unité pour cent de nitroglycérine. La nitrocellulose pure (à 13, 3 % d'azote) fournit 922 calories, et la nitroglycérine pure 1 652 calories par gramme.

Sur la fabrication industrielle des nitronaphtalines.

Par **MM. W. H. Krug et J. E. Bloman.**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1897, p. 532).

La fabrication des nitronaphtalines a acquis dans ces dernières années une grande importance dans les arts et notamment dans l'industrie des explosifs. Dans cette dernière, les nitronaphtalines ont été utilisées de différentes manières et dans des buts différents. Nobel a fait le premier ressortir que l'addition de nitronaphtaline à un explosif à base de nitroglycérine, tel que la nitrogélatine, le rendrait pratiquement insensible au choc, et cette propriété a été largement mise à profit pour rendre le maniement des explosifs à la nitroglycérine moins dangereux.

Dans la fabrication des poudres à base de produits nitrés, la nitronaphtaline a remplacé la nitrobenzine beaucoup plus coûteuse, et un grand nombre de brevets a été pris pour l'emploi de la nitronaphtaline seule ou avec addition d'agents sensibilisateurs, tels que la nitroglycérine, l'acide picrique, etc. Une nouvelle application de la nitronaphtaline est née de la découverte que cette substance rend la dynamite « non congélable ». Additionnée même d'une petite quantité de nitronaphtaline, la dynamite reste douce au toucher aux températures basses. Mais il a été démontré plus tard que c'était là un avantage imaginaire. L'addition de nitronaphtaline ne modifie nullement les propriétés qui caractérisent la nitroglycérine aux basses températures. Elle ajoute plutôt un nouvel élément de danger en tant qu'elle rend impossible pour le mineur de reconnaître si la dynamite doit être dégelée avant d'être employée.

On a encore cherché à tirer parti de la propriété qu'a la nitronaphtaline de donner avec la dynamite une sorte d'explosif sans fumée, mais cette propriété n'a pas jusqu'à présent été établie d'une manière définie.

Dans la fabrication des dynamites plastiques, il a été toujours difficile d'obtenir des nitrocelluloses se gélatinisant parfaitement dans la nitroglycérine. L'addition de nitronaphtaline a pour effet d'augmenter considérablement l'action dissolvante de la nitroglycérine par rapport à la nitrocellulose, c'est-à-dire, les termes plus nitrés que la trinitrocellulose entrent en solution lorsque la nitroglycérine est additionnée de nitronaphtaline. La grande importance qu'a cette propriété est connue de tout fabricant d'explosifs qui éprouve des pertes considérables de nitrocellulose par suite de l'insolubilité de celle-ci dans la nitroglycérine. Lorsqu'on parle de nitronaphtaline, on entend toujours un mélange de nitronaphtalines. En employant la nitronaphtaline conjointement avec la nitroglycérine, ce n'est pas son point de fusion, mais son degré de nitration qui a la plus grande importance, car plus la naphtaline est nitrée, moins elle retarde le moment de l'explosion. Lorsque la nitronaphtaline est employée avec d'autres agents sensibilisateurs, comme l'acide picrique, il est évident que son point de fusion doit être situé au-dessous du point de décomposition de la substance sensibilisatrice. Si l'on désire employer des nitronaphtalines supérieures, il convient d'ajouter une petite quantité de mononitronaphtaline, étant donné que cette dernière agit comme dissolvant des dérivés nitrés supérieurs et que tous ensemble, ils dissolvent l'acide picrique, la nitrocellulose, etc.

Les expériences consignées dans ce travail, ont été instituées en vue de déterminer les conditions dans lesquelles le rendement maximum en naphtalines appropriées peut être obtenu. Les dérivés nitrés de la naphtaline s'obtiennent généralement soit par l'action de l'acide azotique seul ou avec le concours de l'acide sulfurique sur la naphtaline, soit par la renitration des nitronaphtalines inférieures. On a proposé à plusieurs reprises de préparer les dérivés supérieurs par la nitration de l'acide naphtolsulfonique, de même que les nitrophénols s'obtiennent avec l'acide phénolsulfonique. Pour déterminer jusqu'à quel point ce procédé peut devenir pratique, nous avons fait les expériences suivantes :

Nous avons préparé de l'acide α naphtaline sulfonique en chauffant la naphtaline à 100° C. pendant 8 heures environ avec une, deux et trois la quantité théorique d'acide sulfurique. Un autre produit a été préparé en employant de l'acide sulfurique en grand excès. Ce dernier produit paraissait être le seul qui fût exempt de naphtaline, la substitution ayant été pratiquement complète. Il n'avait pas d'odeur, ne contenait pas de cristaux de naphtaline et donnait une solution claire avec de l'eau.

Une quantité de ces produits correspondant à 10 grammes de naphtaline a été pesée dans de petits ballons et les pesées ont été traitées, dans une série d'expériences, par 40 grammes d'acide azotique à 36° B., et dans l'autre série par 30 grammes de même acide. Cette concentration a été choisie par ce qu'elle correspond à peu près exactement à celle de l'acide récupéré après la fabrication de la nitroglycérine. L'acide azotique plus concentré, soit de 1,42 de densité, est tellement plus coûteux que son emploi pour la fabrication industrielle de la nitronaphtaline est hors de

question. De plus, son action est tellement violente qu'il se produit une perte considérable de naphtaline par sublimation, et le rendement n'augmente guère en proportion. Comme nous le montrerons plus loin, l'emploi de l'acide azotique au-dessous de 36° B. n'offre aucun avantage.

La nitration a été effectuée au bain-marie. Elle était considérée comme complète lorsqu'il n'y avait plus de dégagement de vapeurs rouges. La masse obtenue a été fondue dans l'eau et lavée dans cet état jusqu'à élimination complète de l'acide. Elle a ensuite été séchée sur un verre de montre et pesée.

Lorsque les nitronaphtalines sont employées conjointement avec la nitroglycérine ou la nitrocellulose, il importe qu'elles soient neutres ou légèrement alcalines. Nous avons trouvé que la neutralisation ne pouvait être effectuée au moyen d'une solution étendue d'alcali, attendu que celle-ci décomposait le produit avec formation d'une solution jaune intense. Il convient de neuliser par une solution étendue de carbonate de soude.

Voici les résultats obtenus :

Série I. — 40 grammes d'acide azotique à 36° Bé.

Numéros	Poids du produit	Couleur	Odeur	Poids de fusion	Remarques
1. . . .	13,3661	Jaune	Forte	49°,0	Masse cristalline, molle
1a . . .	12,8342	—	—	50, 0	— — —
Moyenne .	13,1002				
2. . . .	7,6504	Jaune	Forte	50, 0	Masse cristalline, molle
2a . . .	7,0289	—	—	52, 0	— — —
Moyenne .	7,3397				
3. . . .	1,0022	Jaune grisâtre	Faible	152, 0	Cristaux fins et soyeux
3a . . .	0,8288	Jaune	—	—	— — —
Moyenne .	0,9155				
4. . . .	0,0514	Jaune brun	Nulle	—	Masse cristalline, solide
5. . . .	0,4830	Jaune pale	—	150, 0	Cristaux fins
5a . . .	1,3017	—	—	—	— —
Moyenne .	0,8923				

Série II. — 30 grammes d'acide azotique à 36° Bé.

1. . . .	10,6774	Orange	Forte	54°,0	Masse cristalline, molle
2. . . .	9,6721	Jaune	—	57, 0	— — —
2a . . .	13,6125	Jaune orangé	—	52, 0	— — —
Moyenne .	11,6453				
3. . . .	0,7623	Jaune grisâtre	Faible	163, 0	Cristaux volumineux
3a . . .	0,4714	Jaune	—	—	— —
Moyenne .	11.6423				
4. . . .	0,0227	Brune	Nulle	—	Masse faiblement cristalline
5. . . .	0,8708	Presque blanche	—	165, 0	Cristaux
5a . . .	0,3020	Jaune pâle	—	—	—
Moyenne .	0,5884				

N° 1. Naphtaline pure.
N° 2. Naphtaline traitée par la quantité théorique d'acide sulfurique.
N° 3. Naphtaline traitée par deux fois la quantité théorique d'acide sulfurique.
N° 4. Naphtaline traitée par trois fois la quantité théorique d'acide sulfurique.
N° 5. Naphtaline traitée par l'acide sulfurique en grand excès.

On voit par le tableau qui précède que les deux séries d'expériences ont donné des résultats concordants à tous les points de vue et que les rendements diminuent avec le degré de sulfonation. Par conséquent, il est impossible de préparer, dans ces conditions, des nitronaphtalines en partant de l'acide α-naphtolsulfonique, bien que le degré de nitration obtenu soit plus élevé que dans le cas de naphtaline pure. Les produits obtenus avec cette dernière sont pratiquement constitués par de la mononitronaphtaline, et la sulfonation préalable était tellement incomplète que l'avantage qu'elle peut offrir n'est pas bien apparent.

Nous avons encore cherché à préparer des nitronaphtalines directement en partant de la naphtaline pure, en vue de déterminer les mélanges d'acides sulfurique et nitrique qui donneraient les meilleurs résultats. 10 grammes de naphtaline ont été employés dans chaque expérience. L'acide sulfurique a été mélangé avec l'acide azoteux avant d'être ajouté à la naphtaline, et la quantité employée correspondait à celle des essais de la première série.

Voici les résultats obtenus :

Série I. — 30 gr. 23 d'acide azotique correspondant à 40 grammes d'acide à 36° Bé.

N°	Poids de H^2SO^4	Poids du produit	Couleur	Odeur	Point de fusion	Remarques
1	8,0	14,3470	Orange	Forte	86°,90	Masse cristalline, molle
1a	8,0	14,2646	—	—	99, 0	— — —
	Moyenne	14,3058				
2	16,0	14,5969	Orange	Forte	116, 0	Masse cristalline, dure
2a	16,0	14,6278	—	—	124, 0	— — —
	Moyenne	14,6121				
3	24,0	15,2593	Jaune	Nulle	136, 0	Pas de cristaux visible, masse dure
3a	24,0	14,8473	—	—	139, 0	—
	Moyenne	15,0533				
4	52,4	16,9195	Jaune clair	Nulle	112, 5	Pas de cristaux visible, masse dure
4a	52,4	17,2489	—	—	109, 0	—
	Moyenne	17,0847				

Série II. — 22 gr., 67 $HAzO^3$ correspondant à 30 grammes $HAzO^3$ à 36° Bé.

1	8,0	14,2030	Orange	Forte	72°,0	Semi cristalline, molle
1a	8,0	14,3260	—	—	80, 0	
	Moyenne	14,2645				
2	16,0	13,7764	Brun orange	Forte	100, 0	Semi cristalline, molle
2a	16,0	13,4370	Orange foncé	—	108, 0	— —
3	24,0	15,0656	Jaune	Faible	129, 5	Faiblement cristalline, dure
3a	24,0	15,7075	—	Nulle	136, 5	— —
	Moyenne	15,3866				
4	52,4	17,7699	Jaune clair	Nulle	108, 0	Pas de cristaux visibles, dure
4a	52,4	16,9200	—	—	110, 0	— —

Série III. — 27 gr., 87 $HAzO^3$ correspondant à 40 grammes $HAzO^3$ à 34° Bé.

1	8,0	13,4895	Orange	Forte	84°,0	Masse cristalline, molle
1a	8,0	14,2570	—	—	80, 0	— — —
	Moyenne	13,8733				
2	16,0	14,7964	Orange foncé	Faible	97, 0	Masse cristalline, molle
2a	16,0	14,2570	—	—	94, 0	— — —
	Moyenne	14,9097				
3	24,0	16,2178	Jaune orange	Nulle	133, 0	Faiblement cristalline, dure
4a	52,4	16,3830	Jaune brun	Nulle	126, 0	Faiblement cristalline, dure
4a	52,4	16,7150	Jaune clair	—	126, 0	— — —
	Moyenne	16,5490				

Série IV. — 20 gr. 90 $HAzO^3$ correspondant à 40 grammes $HAzO^3$ à 34° Bé.

1	8,8	13,6220	Orange	Forte	79°,0	Masse cristalline, molle
1a	8,0	13,6460	—	—	85°,0	— — —
	Moyenne	13,6340				
2	16,0	13,7861	Jaune	Nulle	122°,0	Faiblement cristalline et molle
2a	16,0	14,2410	—	—	»	— — dure
	Moyenne	14,0136				
3	24,0	14,4400	Brun chocolat	Nulle	106°,0	Pas de cristaux visibles, dure
3a	24,0	14,9230	—	—	108°,0	— — — —
	Moyenne	14,6815				
4	52,4	Carbonisé	»	»	»	Masse goudronneuse, semi-liquide
4a	52,5	Carbonisé	»	»	»	Masse goudronneuse, semi-liquide

Abstraction faite de l'essai n° 4, série IV, le rendement maximum en nitronaphtaline correspondait dans chaque cas à l'emploi d'un excès d'acide sulfurique. Dans l'essai n° 4, la quantité d'acide azotique a été tellement petite que le produit a été décomposé par l'acide sulfurique. Le degré de nitration, caractérisé par le point de fusion, augmente également avec la quantité d'acide sulfurique en présence, mais un excès d'acide produit un effet opposé. La quantité d'acide azotique employé dans la série I ne présente pas d'avantage sur la quantité plus petite employée dans la série II, et il convient de ne pas diminuer encore la proportion d'acide.

Pour préparer des dérivés nitrés de la naphtaline pour l'usage industriel, il est donc préférable de nitrer la naphtaline au moyen d'un mélange d'acides azotique et sulfurique, en employant trois fois autant d'acide à 36° B. que de naphtaline : savoir $4HAzO^3 : 1H^2SO^4$ pour les produits à point de fusion peu élevé et $3HAzO^3 : 2H^2SO^4$ pour les dérivés supérieurs. Il faut éviter un trop grand excès d'acide, vu qu'il carbonise le produit et fournit une masse goudronneuse.

La poudre sans fumée Maxim-Schüpphaus (ENGINEERING, vol. LXIV, p. 235).— Nous avons précédemment donné la composition des deux explosifs Maxim-Schüpphaus. Il y a déjà deux ans, la poudre à 9 % de nitroglycérine avait été essayée à Sandy-Hook ; mais les résultats de ces essais n'ont été publiés que récemment.

La première pièce d'essai était un canon de siège de 5 pouces, pour lequel on exigeait une vitesse initiale de 1830 pieds par seconde avec une pression n'excédant pas 31360 livres par pouce carré. Avec une charge de 9,75 livres de poudre Maxim et un projectile de 45 livres, on a obtenu une vitesse initiale de 2403 pieds par seconde avec une pression maxima de 30 000 livres par pouce carré.

Avec le canon de 10 pouces, les exigences étaient les suivantes :

Charge (poudre prismatique brune)	250 livres
Poids du projectile.	575 —
Vitesse initiale.	1975 pieds par seconde
Pression	3700 livres par pouce carré.

La poudre Maxim-Schüpphaus a donné les résultats suivants :

Charge (poudre Maxim)	128 livres
Poids du projectile	571 —
Vitesse initiale.	2211 pieds par seconde
Pression	34506 livres par pouce carré.

Dans les essais terminés l'année suivante, le canon de 5 pouces a donné les résultats suivants :

Charge (livres)	Projectile (livres)	Densité de charge	Vitesse initiale (pieds par seconde)	Pression (livres par pouce carré)
9,3	50	0,39344	2 148	21,600
11,0	50	0,46486	2 427	—
11,0	50	0,46486	2 435	29,600
11,4	50	0,48176	2 484	30,200
11,75	50	0,49656	2 559	33,800
11,75	50	0,49656	2 556	34,900

La poudre Maxim fournit donc des vitesses initiales considérables pour des pressions relativement faibles. On pourrait multiplier les exemples; mais ceux-ci suffisent pour indiquer les qualités balistiques tout à fait remarquables de la nouvelle poudre.

Sur l'emploi du salpêtre souillé de perchlorate de potasse dans la fabrication des poudres à canon. — L. KELBETZ (*Chemiker Zeitung*, 1897, p. 587.)

Un certain nombre d'explosions survenues dans des manufactures de poudre noire ont été attribuées à la présence de perchlorate dans le salpêtre employé à la fabrication de ces explosifs. L'auteur a préparé une série de poudres noires dans lesquelles le salpêtre était remplacé partiellement ou en totalité par du perchlorate de potasse.

Le perchlorate de potasse, parfaitement débarrassé de chlorate, détone violemment lorsqu'on le broie avec du soufre dans un mortier de porcelaine. La détonation se produit également lorsqu'on broie le perchlorate avec du charbon de bois, et son intensité varie suivant la nature du charbon employé.

L'auteur a essayé six charbons différents :

	teneur en carbone
1. Charbon noir de cylindre (aune)	82 %
2. » (liège)	82
3. Charbon roux (bois pourri)	70
4. » clair »	50
5. Charbon roux carbonisé à la vapeur	62
6. » clair »	50

Ces charbons ont été mélangés dans la proportion de 20 parties pour 80 parties de perchlorate. Le mélange a été fait sur une feuille de papier au moyen d'une spatule, puis broyé par petites portions dans un mortier.

Le broyage avec le charbon n° 1 n'a donné que de faibles détonations. Avec le n° 2 l'action est déjà beaucoup plus violente. Les plus fortes détonations ont été fournies par les charbons 5 et 6.

Les poudres qui ont servi aux expériences contenaient 10 % de soufre, 15 % de charbon et 75 % de salpêtre ou d'un mélange en proportions variables de salpêtre et de perchlorate de potasse.

Avec 5 % de perchlorate de potasse, toutes ces poudres ne paraissent stables qu'à la température ordinaire. Avec 2 % de perchlorate de potasse, les poudres préparées avec les charbons 3 et 5 ont seules détoné à chaud. Avec 1 % de perchlorate de potasse, la poudre préparée avec le charbon n° 5 a seule détoné à chaud. D'une façon générale, il semble donc que, avec les poudres contenant du perchlorate de potasse, le broyage présente des dangers par la chaleur qu'il dégage.

D'autre part, une faible teneur en perchlorate de potasse ne présente pas de dangers avec les charbons noirs, tandis qu'elle en présente de réels avec les charbons roux. Il est donc difficile de dire *a priori* à partir de quelle dose le perchlorate de potasse devient dangereux. Quoiqu'il en soit, il reste certain que tout salpêtre qui en renferme plus de *quelques centièmes* doit être absolument rejeté.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Détermination de l'acide carbonique dans les bicarbonates.

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitsch. für ang. Ch.*, 1897, 522).

On sait qu'on peut déterminer de plusieurs manières, et avec plus ou moins d'exactitude, l'acide carbonique dans les bicarbonates. J'ai moi-même décrit, à différentes époques, trois méthodes différentes :

1°) La méthode par l'ammoniaque et le chlorure de baryum (la méthode par la soude et le chlorure de baryum donne des résultats presque identiques) ; 2°) puis, comme la méthode la plus exacte, la détermination à l'état gazeux de l'acide carbonique *total*. (Ces deux méthodes sont décrites dans le « Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par G. Lunge, p. 223) ; 3°) il y a très peu de temps enfin, la méthode de *Sundström* ; d'après cette dernière, on ajoute à la dissolution du bicarbonate une solution de soude et de baryte jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur donne à la touche avec du nitrate d'argent un précipité brun immédiat (Z. f. ang. Ch., 1897, 169).

Pour la détermination du bicarbonate par ces trois méthodes, il faut connaître de plus le titre alcalimétrique du bicarbonate. La troisième de ces méthodes conduit très rapidement au but, mais demande un essai préalable avec un bicarbonate de composition connue ; si l'on néglige cette précaution, on peut faire, comme j'ai pu m'en assurer ces derniers temps à différentes reprises, des erreurs considérables ; du reste, cette méthode est bonne pour le contrôle de la fabrication, etc., mais n'est pas suffisamment sûre pour des déterminations exactes.

J'ai maintenant réussi à trouver une méthode de détermination de l'acide carbonique des bicarbonates, applicable, il est vrai, seulement aux substances à l'état solide, mais qui alors possède toutes les qualités désirables : les opérations sont très faciles, très rapides et donnent des résultats aussi exacts qu'on peut le demander. (A ce point de vue, le procédé dépasse de beaucoup tous les autres). La nouvelle méthode est d'une simplicité étonnante : elle consiste à chauffer la matière à analyser et à déterminer le volume de l'acide carbonique déplacé. Les causes pour lesquelles on n'a pas pensé jusqu'à présent à se servir de ce procédé si simple, sont de nature diverse. La première difficulté était qu'il est impossible de déplacer complètement l'acide carbonique des bicarbonates quand on opère en *solution* alcaline. J'ai pu récemment m'en convaincre de nouveau, après un grand nombre d'essais pour lesquels j'ai utilisé le vide et les tours de main les plus divers ; pour les *solutions* il faudra, comme auparavant, se servir des anciennes méthodes. Pour les substances à l'état solide, il faut de plus un appareil spécial pour pouvoir appliquer le nouveau procédé. J'ai essayé d'abord d'utiliser l'appareil à acide carbonique décrit par moi et *Marchlewsky* (Z. f. ang. Ch. 1891, 229). Après avoir introduit la substance dans le petit ballon à dégagement, on faisait le vide aussi complètement que possible, puis on chauffait au bain d'air ; l'acide carbonique dégagé était déterminé par absorption ; celui qui restait dans l'appareil était entraîné par un courant d'air pur, et déterminé de nouveau. Cette dernière opération était répétée trois ou quatre fois. Par cette méthode assez compliquée, j'obtins des résultats variant entre 91 et 101 % de la teneur exacte ; je ne puis indiquer exactement la cause de ces écarts ; en tout cas, il y a plusieurs sources d'erreurs dont je ne veux pas parler ici, puisque, de toute façon, on n'arrive pas au but.

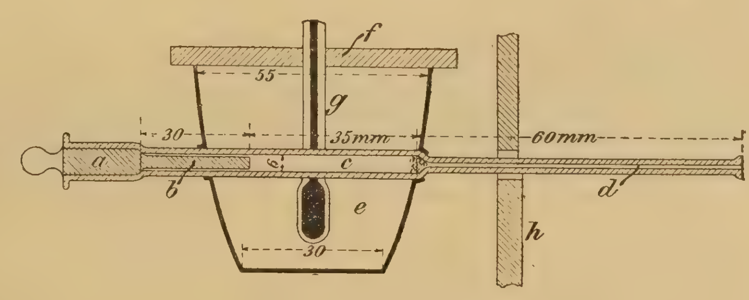


Fig. 1.

J'ai été moi-même étonné de la façon complète dont on y arrive en se servant du petit appareil représenté par la fig. 1 (1/2 de la grandeur d'exécution). On doit le supposer relié à l'un de mes « nitromètres à boule », ou, ce qui est préférable, avec l'un de mes « Gazvolumètres » ; on peut du reste le faire communiquer avec n'importe quel appareil convenable pour mesurer ou peser l'acide carbonique, pourvu toutefois que cet appareil ait aussi peu d' « espace nuisible » que le

« gaz-volumètre », ce qui est difficile à obtenir dans les appareils destinés aux déterminations par pesée.

Un tube de verre de 65 millimètres de longueur et de 6 millimètres de diamètre intérieur est terminé à l'une des extrémités par une partie plus large et un bouchon de verre rodé *a*, à l'autre par un tube capillaire *d*, de 60 millimètres de longueur. Le bouchon *a* porte en prolongement une baguette de verre de 30 millimètres de longueur, non rodée, mais d'un diamètre presque égal au diamètre intérieur du tube ; il reste donc un espace libre de 35 millimètres de longueur et de 6 millimètres de diamètre qui est fermé du côté du tube capillaire par un peu d'amiante ou de coton de verre. Cette cavité peut contenir environ 0,850 gr. de bicarbonate de soude en poudre, c'est-à-dire une quantité qui, pour un produit de bonne qualité, donne un peu plus de 110 centimètres cubes d'acide carbonique à 0° et 760 millimètres, ce qui est un volume convenable pour le « gaz-volumètre universel », dont la graduation va de 1 à 30 centimètres cubes et de 100 à 140 centimètres cubes, tandis que l'espace de 30 à 100 centimètres cubes est formé par une boule. Si cette cavité était trop petite ou trop grande pour un autre instrument quelconque, on pourrait y remédier en limant la partie *b* du bouchon dans le premier cas, ou, dans le second, en introduisant un peu plus de coton de verre.

Le but de la partie prolongée et non rodée du bouchon *a* est de permettre le chauffage de la partie *c* sans avoir à craindre de faire sauter la partie rodée, très sensible, comme on le sait, aux variations de température ; on peut aussi, sans inconvénient, enduire de vaseline ou de graisse la partie rodée *a* qui se trouve en dehors du bain d'air, et rendre ainsi la fermeture hermétique.

Le chauffage a lieu au moyen d'un bain d'air formé d'un petit creuset de fer qui porte en deux points diamétralement opposés deux ouvertures, et qui est couvert par la plaque d'amiante *f*, à travers laquelle passe le thermomètre *g*. On place sur le tube capillaire *d* la plaque d'amiant *h* ; celle-ci s'étend jusqu'au dessous de la flamme du brûleur qui chauffe le creuset, et protège le gaz-volumètre contre un échauffement latéral. Malgré cela, on attend naturellement au moins 10 minutes après chaque opération avant d'établir le niveau et de faire les lectures.

L'opération est extrêmement simple. On pèse le tube, à vide, introduit le bicarbonate, éloigne la substance adhérant aux parois voisines de la partie *b* du bouchon, ajuste celui-ci après l'avoir enduit d'un peu de vaseline, pèse de nouveau le tout, introduit le tube dans le bain d'air, comme le montre la figure, et relie le tube capillaire avec le tube capillaire latéral d'un gaz-volumètre. On fait le vide dans le petit espace nuisible en baissant deux ou trois fois le « tube niveau » jusqu'au point où le vide barométrique se fait dans le tube mesureur, intercepte la communication du côté du tube capillaire, et chasse l'air au dehors ; cette opération peut être répétée trois fois en une minute. On abaisse de nouveau le tube niveau et chauffe le bain d'air par une flamme de moyenne grandeur jusqu'à ce que le thermomètre marque 260° à 270°, ce qui dure en moyenne sept minutes. On entretient cette température pendant trois minutes encore, puis ferme le robinet du tube mesureur, laisse refroidir pendant environ dix minutes, place comme on sait le tube niveau et le tube de réduction, de telle manière que la réduction à 0° et 760 millimètres soit opérée et fait la lecture du volume gazeux. Le tube de réduction doit être monté pour du gaz *humide*, car le gaz qui se dégage est saturé d'eau ; la condensation d'eau est cependant toujours si minime qu'elle n'exerce aucune influence sur la lecture. On peut calculer l'acide carbonique du bicarbonate d'après le volume obtenu, car, après avoir fait trois fois le vide, l'espace nuisible qui est très petit ne contient plus d'air en quantité mesurable. J'ai préféré cependant, après chaque lecture, faire passer le gaz dans le tube d'Orsat, pour avoir la certitude qu'il était bien absorbé complètement par la lessive de potasse, ce qui du reste arrive chaque fois. Un centimètre cube de gaz acide carbonique à 0° et 760 millimètres pèse, comme on sait, 1,96633 mg. et ceci correspond à 7,5124 mg. $NaHCO^3$. (O = 16, H = 1,008, C = 12,01, Na = 23,05). On multiplie le nombre de centimètres cubes trouvés par ce chiffre, divise par le poids de substance employé, et on obtient la teneur en bicarbonate.

Si l'on veut connaître de plus la teneur en carbonate normal, on détermine dans un autre essai le titre alcalimétrique (par un acide normal et du méthylorange) ou l'acide carbonique total, par décomposition au moyen d'acide chlorhydrique d'après la méthode décrite par moi et Marchlewsky.

Pour contrôler cette méthode nouvelle, on a analysé d'abord par l'ancienne méthode un bicarbonate commercial de bonne qualité.

Par titrage avec de l'acide chlorhydrique 1/5 normal, j'obtins le degré alcalimétrique, calculé en Na^2CO^3 : 63,09 — 63,10 — 63,11 — 63,11, donc en moyenne 63,10 °/₀ (*b*).

Acide carbonique total :

	CO^2 °/₀	correspond à	Na^2CO^3
	51,91	»	125,16
	51,87	»	125,12
	51,98	»	125,34
Moyenne	51,92	»	125,21 (*a*)

D'après la formule :

$$\frac{168,136}{106,11}(b - a) = 1,5845\,(b - a)$$

on obtient une teneur en bicarbonate de 98,41 %. L'incertitude de 0,1 % dans la détermination du titre alcalimétrique ou de l'acide carbonique total (ce qui peut facilement survenir), aurait beaucoup d'influence sur la teneur en bicarbonate : dans le premier cas la différence serait de 0,16 %, et dans le second de 0,40 %. On voit de quelle importance est la détermination exacte de l'acide carbonique ; on ne peut l'obtenir suffisamment exacte que par la méthode gaz-volumétrique.

La détermination directe du bicarbonate par l'appareil décrit plus haut donne les résultats suivants :

Substance employée milligr.	CO^2 (0° et 760 millim.) centim. cubes	CO^2 milligr.	CO^2 %	$NaHCO^3$ %
841,0	110,4	217,08	25,81	98,62
843,8	110,9	218,06	25,84	98,73
847,9	111,5	219,25	25,86	98,79
852,8	112,1	220,43	25,84	98,73
846,5	111,3	218,85	25,85	98,77
843,6	110,9	218,06	25,85	98.75
870,0	114,4	224,95	25,86	98,79

La moyenne de toutes les déterminations est 98,74 % $NaHCO^3$. Si nous laissons de côté la première, parce qu'elle s'écarte de toutes les autres beaucoup plus que celles-ci entre elles (ce qui est bien permis pour une *première* détermination) la moyenne devient 98,76 % et aucune détermination ne s'en éloigne de plus de 0,03 %. On accordera que ceci est une des méthodes les plus exactes de la chimie analytique, et qu'elle est d'autant plus sûre qu'elle donne directement le composé qu'on veut trouver, c'est-à-dire l'acide carbonique à l'état de bicarbonate. Le résultat est bien plus sûr que celui de la première méthode qui indique 0,35 % de $NaHCO^3$ en moins ; il faut songer qu'une erreur de + 0,05 % dans le titrage et de — 0,05 % dans la détermination de l'acide carbonique total couvrirait déjà toute différence, et personne ne peut donner de garantie pour des erreurs de + 0,05 %. Ceci montre le grand avantage de la nouvelle méthode directe sur l'ancienne indirecte.

Si l'on veut connaître de plus le carbonate de soude normal contenu dans le bicarbonate, on prend le titre alcalimétrique de la substance (ce qui, dans le cas présent, avait déjà été fait), calcule le titre en Na^2CO^3 (ici = 63,10 %) et en soustrait l'équivalent du bicarbonate :

$$\frac{98,76 \times 53,065}{84,07} = 62,33\,;$$

63,10 — 62,33 = 0,77 %, ce qui est le chiffre cherché.

On pourrait, du reste, pour éviter une pesée, dissoudre le résidu contenu dans le petit tube, et titrer ; mais on pourrait avoir une petite perte de matière plus facilement qu'en pesant un nouvel essai. En général, du reste, il n'est pas nécessaire de faire cette opération.

On peut aussi trouver le carbonate normal en déterminant l'acide carbonique total et en retranchant le double de la quantité d'acide carbonique du bicarbonate, etc. Dans le cas présent nous aurions 51,92 — (2 × 25,84) = 0,24 % CO^2 = 0,58 % carbonate normal. Ce résultat est-il plus exact que le précédent (0,77 %), je ne voudrais pas l'affirmer ; on n'attend jamais une très grande exactitude des analyses par différence.

Je tiens à faire remarquer en particulier que le déplacement complet de l'acide carbonique des bicarbonates que je viens de décrire conduit *à ne pas chauffer au-dessus de* 300° *le carbonate de soude destiné à déterminer le titre des acides normaux; il est préférable de le chauffer au bain de sable ou au bain d'air*. On est sûr, pourvu qu'on prolonge cette opération assez longtemps (pour quelques grammes une demi heure à une heure au plus) qu'il n'est pas resté de bicarbonate et qu'il ne s'est pas formé encore d'oxyde de sodium, ce qui *peut* arriver en traces si l'on chauffe directement au rouge sombre.

Je tiens à déclarer, en terminant, que l'aide de *M. Ernest Harbeck* m'a été précieux pendant ces essais.

Les petits tubes nécessaires peuvent être fabriqués facilement par tout souffleur de verre. *M. E. Stadelmann*, Neumarkt, à Zurich, les livre au prix de 2 francs, y compris le creuset en fer pour bain d'air ; le tube seul coûte 1 fr. 50.

L'analyse du carbure de calcium industriel et de l'acétylène et la purification de ce dernier.

Par **G. Lunge** et **Edward Cedercreutz**.

(*Zeitschrift f. ang. Chemie*, 15 octobre 97).

Dans l'analyse du carbure de calcium industriel, il y a lieu de déterminer d'abord la quantité totale de gaz que donne le carbure de calcium par l'action de l'eau ; dans la plupart des cas, on se contente de ce dosage, car on considère le gaz dégagé comme de l'acétylène et c'est sur cela que se basent les calculs. Mais c'est un fait connu que le gaz ainsi tiré du carbure de calcium industriel n'est jamais de l'acétylène pur et qu'il contient jusqu'à 4 $^0/_0$ d'impuretés. Parmi celles-ci, il faut compter surtout : l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, l'ammoniac, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Les deux premiers de ces composés seuls sont des impuretés importantes, car, d'un côté, ils donnent au gaz une très mauvaise odeur et des propriétés toxiques, d'un autre côté, ils produisent par leur combustion des acides nuisibles. La quantité de sulfure de calcium et de phosphure de calcium contenue dans un carbure de calcium *de bonne qualité* est toujours très faible, car, par un choix convenable des matières premières, on peut les réduire à un minimum. Mais le cas peut se présenter où l'on désire savoir si l'on a un carbure de bonne qualité ou non.

Il faut remarquer aussi, au sujet du phosphure de calcium, que le phosphure d'hydrogène paraît favoriser la formation du cuivre acétylène qui est explosif (pour l'ammoniac, il est certain qu'il favorise la production de ce composé). Si dans l'acétylène il se trouve des quantités un peu considérables d'hydrogène phosphoré, le gaz peut devenir spontanément inflammable ; nous connaissons en effet un cas ou du carbure de calcium en contact avec de l'eau donnait un gaz spontanément inflammable.

L'analyse du carbure de calcium est rendue très difficile par le fait qu'il est livré au commerce en blocs qui ne sont rien moins qu'homogènes. Il faudrait donc pulvériser une assez grande quantité de carbure et le mélanger intimement ; mais on ne peut songer à faire cette opération de la manière habituelle. Pendant le temps considérable qui s'écoule nécessairement jusqu'à ce que la masse dure ait été suffisamment broyée, finement pulvérisée et mélangée, une partie du carbure est décomposé par l'humidité de l'air, comme du reste le prouve l'odeur qui s'en dégage. Il faut alors se contenter de réduire la masse en morceaux de la grosseur d'un pois et de les mélanger grossièrement. Pour pouvoir considérer un échantillon de ce produit comme échantillon moyen, il faut en prendre au moins 50 grammes et préférablement 100 grammes pour chaque essai.

Même dans ces conditions, on n'est pas sûr d'avoir obtenu un échantillon moyen véritable. Ce serait possible si l'on prenait à plusieurs endroits de la masse fondue plusieurs morceaux de la grosseur du poing et si on les mélangeait en les broyant dans un moulin à boulets fermé hermétiquement ou dans tout autre appareil empêchant l'action de l'air. On pourrait alors se contenter pour l'analyse de portions d'environ 10 grammes qui ne produiraient guère plus de 3 litres de gaz et l'on pourrait se servir d'un gazomètre ordinaire en verre (gradué). Mais il faudrait organiser l'appareil de broyage de façon à pouvoir chaque fois le nettoyer et le sécher complètement. A défaut de cet appareil il faut employer des portions de 50 à 100 grammes.

100 grammes de carbure de calcium chimiquement pur donneraient 40,625 grammes d'acétylène pur, qui à 0° et à 760 millimètres de pression et à l'état sec occuperaient un volume de 34,877 litres. Le carbure industriel produit naturellement moins de gaz, mais devrait en livrer au moins 300 litres par kilogramme. Cependant, comme on doit recueillir et mesurer le gaz à la température et sous la pression ordinaire et saturé d'eau, conditions qui peuvent lui donner un volume de 20 $^0/_0$ supérieur, les appareils doivent avoir une grandeur correspondante ; pour des essais avec 100 grammes de carbure de calcium, le gazomètre doit pouvoir contenir 40 litres au moins.

Comme, dans ce cas, les gazomètres ordinairement utilisés dans les laboratoires ne suffisent pas, on construit un appareil se composant d'un cylindre en tôle ouvert à la partie supérieure et rempli d'eau, dans lequel est suspendue une cloche en tôle soutenue par des contre-poids. Pour introduire le gaz on peut se servir d'un tube rigide allant jusqu'au fond du cylindre et recourbé vers le haut, ou aussi d'nn tube court ajusté au sommet de la cloche et relié à l'appareil à dégagement par un tube de caoutchouc ; ceci permet à la cloche de s'élever sans obstacle, comme le montrent en *a* les lignes ponctuées de la *fig.* 1. En tout cas, la partie supérieure de la cloche porte une tubulure à robinet *b* qui permet à la fin de l'opération de chasser le gaz et d'en opérer la combustion. En ajustant une graduation à l'un des guides *c* et un index *d* on peut mesurer le volume du gaz dégagé.

Il ne faut naturellement pas oublier que l'acétylène est assez soluble dans l'eau. En aucun cas,

on doit utiliser comme liquide obturateur l'eau pure, mais toujours de l'eau complètement saturée d'acétylène. Une solution concentrée de chlorure de sodium dissout également très peu d'acétylène, cependant elle doit avoir été au moins une fois traitée par ce gaz avant de pouvoir être utilisée pour des mesures exactes.

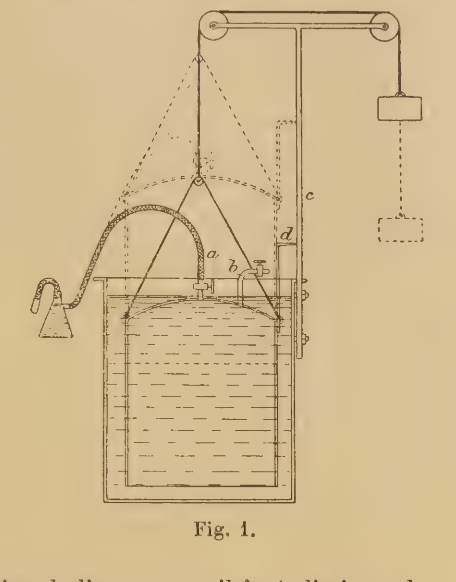
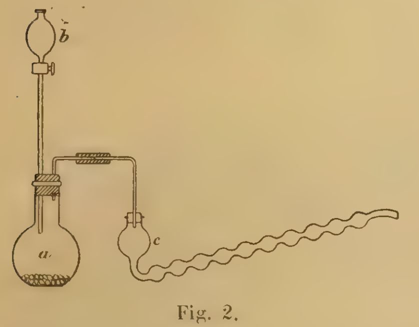
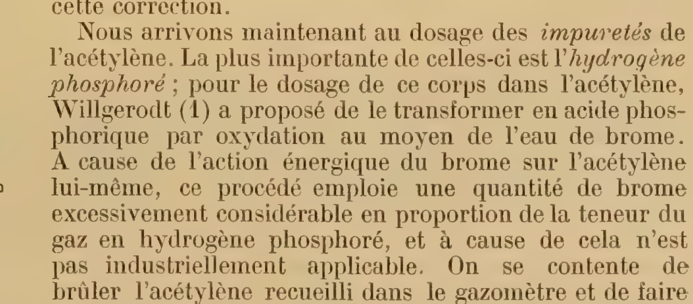


Fig. 1.

Pour décomposer le carbure de calcium et dégager l'acétylène, on peut se servir de l'appareil dessiné dans la *fig.* 2 : le carbure pesé est introduit dans le ballon, et on laisse couler l'eau peu à peu ; on peut aussi, comme le montre la *fig.* 3, opérer en sens inverse, c'est-à-dire remplir le ballon *a* de la solution de chlorure de sodium, peser le carbure dans le tube *b*, l'introduire immédiatement dans le tube large et épais de caoutchouc *c* qui doit être, au moins à cette extrémité, tout à fait sec et, en levant *c*, faire tomber le carbure dans le liquide. Pour que le dégagement ne soit pas trop tumultueux, on place en *d* une pince suffisamment forte et introduit dans *a* le carbure en plusieurs portions. En peu de minutes tout est terminé ; on accélère l'opération en agitant le ballon. Ce dernier procédé a l'avantage de ne pas obliger, comme le premier, à dessécher le ballon *a* soigneusement à chaque opération.

Pour réduire le volume trouvé à 0° et 760 millimètres, on peut se servir avec avantage des nouvelles tables pour les analyses des gaz, etc., publiées cette année par l'un de nous chez Vieweg. Si l'on utilise pour l'obturation de l'eau pure, il faut diminuer la pression barométrique de la tension de la vapeur d'eau (les tables citées plus haut en tiennent compte). A-t-on utilisé une solution saturée de chlorure de sodium, on peut, pour des essais industriels, négliger cette correction.




Fig. 2.

Nous arrivons maintenant au dosage des *impuretés* de l'acétylène. La plus importante de celles-ci est l'*hydrogène phosphoré* ; pour le dosage de ce corps dans l'acétylène, Willgerodt (1) a proposé de le transformer en acide phosphorique par oxydation au moyen de l'eau de brome. A cause de l'action énergique du brome sur l'acétylène lui-même, ce procédé emploie une quantité de brome excessivement considérable en proportion de la teneur du gaz en hydrogène phosphoré, et à cause de cela n'est pas industriellement applicable. On se contente de brûler l'acétylène recueilli dans le gazomètre et de faire passer les produits de la combustion dans un liquide absorbant l'acide phosphorique et de déterminer celui-ci dans cette solution. Ce procédé présente malheureusement un gros inconvénient : l'hydrogène phosphoré est soluble, non seulement dans l'eau pure, mais aussi un peu dans la solution de chlorure de sodium, ce qui peut provoquer, à cause des petites quantités à doser, des erreurs considérables.

On pourrait penser à utiliser, pour le dosage des impuretés, une nouvelle portion de carbure de calcium et de brûler directement, sans le recueillir dans un gazomètre, le gaz produit en ajoutant l'eau (ou la solution de chlorure de sodium) goutte à goutte. Mais il n'est pas possible d'obtenir ainsi une flamme tout à fait régulière ; de temps en temps, la flamme fume, la suie se dépose dans les tubes abducteurs, etc., et c'est, malgré le lavage des tubes, une source d'erreurs qu'on ne peut négliger. Cette voie ne conduit pas au but.

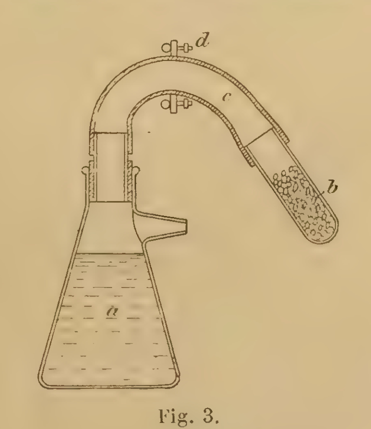


Fig. 3.

Mais on y arrive en utilisant la propriété connue du chlorure de chaux d'oxyder facilement et complètement l'hydrogène phosphoré. Nous nous sommes convaincus que les sels de l'acide hypochloreux n'ont, à la température ordinaire, aucune

(1) *B. d. chem. Ges.*, 1895, p. 2107.

action sur l'acétylène. Pour des recherches analytiques, le chlorure de chaux lui-même n'est pas approprié, mais bien une solution d'hypochlorite de soude qu'on obtient en traitant une solution de chlorure de chaux par du carbonate de soude. La solution filtrée absorbe l'hydrogène phosphoré avec une grande facilité et on peut précipiter sans autre précaution par le mélange magnésien ordinaire l'acide phosphorique produit. D'après nos essais comparatifs, il n'est pas nécessaire de décomposer auparavant l'hypochlorite en excès.

Pour opérer l'analyse, on se sert de l'appareil (*fig.* 2) ; *a* est un ballon de la contenance d'un demi-litre, parfaitement desséché ; on y introduit 50 à 70 grammes de carbure de calcium en morceaux de la grosseur d'un pois. On ne doit pas se servir de carbure finement pulvérisé (en poussière) parce que d'abord, on ne peut l'obtenir sans perte de gaz et de plus parce qu'il occasionne un dégagement de gaz trop tumultueux. La pesée peut être opérée dans le ballon lui-même, dont auparavant on a fait la tare, si l'on possède une balance assez sensible pour indiquer 50 ou au moins 100 milligrammes. Au col du ballon on ajoute un entonnoir à robinet dont l'ouverture inférieure est étirée en pointe.

Le ballon communique avec un tube à dix boules *c*), appareil d'absorption connu. Pour plus de sûreté, on peut adapter à celui-ci encore un autre tube à dix boules, mais si l'on opère d'après nos données, on peut laisser cette précaution de côté ; pour notre compte nous n'avons jamais trouvé d'acide phosphorique dans le second tube. L'appareil *c*) est chargé de 75 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite à 2 ou 3 %, ce qui est suffisant pour tous les cas qui se présentent. L'entonnoir à robinet est complètement rempli d'eau et on règle le débit de telle sorte qu'il tombe par minute six à sept gouttes d'eau. On peut laisser l'appareil à lui-même ; de temps en temps on remplit *b*) et agite doucement le ballon *a*). Au bout de trois à quatre heures le dégagement gazeux est terminé. On fait couler assez d'eau pour remplir le ballon jusqu'au col, aspire un peu d'air à travers l'appareil pour faire passer dans les petites boules le gaz qui se trouve dans la grosse boule *c*), jette le contenu du tube à dix boules dans un verre à précipité, ajoute les eaux du lavage et dose l'acide phosphorique par le mélange magnésien.

Nous donnons ici des résultats obtenus avec des carbures provenant de deux différentes fabriques (A et B) :

	A		B			
	1	2	1	3	3	4
Substance pesée, grammes	49,997	55,990	68,997	63,639	56,445	57,90
$Mg^2P^2O^7$, grammes	0,0232	0,0266	0,0794	0,0812	0,0628	0,0530
Ca^3P^2, %	0,0380	0,0389	0,0942	0,1013	0,0912	0,0750
H^3P, grammes par kilogramme carbure	0,142	0,145	0,352	0,378	0,341	0,280
H^3P, centimèt. cubes par kilogramme carbure	93,1	95,1	231	248	224	184

La concordance des résultats est très bonne en A ; en B elle est suffisante pour les n°s 1, 2 et 3 tandis que n° 4 montre une plus grande différence. Ce carbure était de qualité inférieure et assez inégal ce qui, étant donnée la difficulté de prendre un échantillon moyen, explique la différence.

Le procédé décrit peut être utilisé pour doser le *soufre* ; on se sert d'un mélange magnésien exempt d'acide sulfurique et on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum dans le liquide filtré du phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir préalablement acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique. On trouve, il est vrai, dans le gaz produit par un même carbure des différences assez considérables et l'on pourrait déjà en conclure que, suivant les variations dans le traitement du carbure (température, quantité d'eau, etc.) le gaz produit contient plus ou moins de soufre. En tout cas le soufre ne se trouve pas dans le gaz à l'état d'hydrogène sulfuré seulement, mais aussi sous d'autres formes ; les essais suivants le prouvent.

Nous avons, en effet, essayé de remplacer dans cette méthode le dosage de l'acide phosphorique par pesée, par un dosage volumétrique : on utilise pour la réaction une quantité connue d'une solution titrée d'hypochlorite de sodium, ajoute après l'opération un excès d'arsénite de sodium et détermine cet excès. Pour ce procédé, il faut purifier le gaz de l'hydrogène sulfuré ; on y arrive en se servant d'un tube à dix boules, chargé de 75 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb à 10 %. Malgré cela, après avoir traité la solution d'hypochlorite par un mélange magnésien exempt d'acide sulfurique, et l'avoir acidulée par de l'acide chlorhydrique, nous observâmes que le chlorure de baryum y produisait toujours un précipité, ce qui démontre la présence de composés sulfurés non retenus par la solution d'acétate de plomb. Comme cette solution retient des quantités appréciables d'hydrogène phosphoré, nous avons renoncé à ce procédé. Si l'on veut déterminer l'hydrogène sulfuré dans le gaz dégagé, on peut opérer comme nous l'avons décrit plus haut, c'est-à-dire faire passer le gaz directement dans la solution d'hypochlorite de sodium qui, naturellement, ne doit pas contenir de sulfates. On peut ensuite, ou bien précipiter l'acide phosphorique par un mélange magnésien exempt d'acide

sulfurique, aciduler la liqueur filtrée et la traiter par le chlorure de baryum, ou bien diviser la solution d'hypochlorite en deux parties dont on utilise l'une pour le dosage de l'acide phosphorique, l'autre pour celui de l'acide sulfurique.

La méthode analytique décrite plus haut peut être employée en la modifiant convenablement pour la *purification de l'acétylène industriel*, où cela peut paraître nécessaire. Il faut observer ici que l'ammoniac qui peut se trouver en traces dans l'acétylène est nuisible parce qu'il favorise la tendance de l'acétylène à former l'explosible cuivre acétyléné.

Pour purifier l'acétylène dans un but industriel, on peut naturellement employer non seulement l'hypochlorite de sodium, mais le chlorure de chaux que l'on préfère certainement à cause de son bas prix. On pourrait employer le chlorure de chaux en solution ou en bouillie claire en faisant passer l'acétylène à travers ce liquide ou en le mettant d'une façon quelconque en contact suffisant avec celui-ci mais il est beaucoup plus commode d'employer le chlorure de chaux à l'état solide, suffisamment humecté cependant pour provoquer une action suffisante. D'après nos essais, ce qui va le mieux c'est de former avec du chlorure de chaux et très peu d'eau des blocs qui laissent bien passer le gaz ; le chlorure de chaux en poudre oppose au courant gazeux trop de résistance et le charge toujours de poussière. On fera bien aussi d'ajouter après l'appareil à chlorure de chaux un autre chargé de chaux qui retient les produits chlorés, gazeux ou solides.

Cependant le chlorure de chaux ne doit pas être si humide qu'il devienne pâteux et qu'il ne laisse plus passer le gaz. Si l'acétylène est trop humide pour cette opération, on peut généralement le dessécher suffisamment en le refroidissant et en laissant échapper l'eau de condensation.

On peut dessécher l'acétylène humide d'une façon plus complète en faisant agir avec lui certains composés chimiques ; pour l'industrie, on pourrait se servir avec avantage de l'acide sulfurique à une concentration telle qu'il n'ait aucune action sur l'acétylène lui même, mais qu'il absorbe cependant l'humidité. L'acide de densité 1,6 à 1,7 est convenable pour cela. Cet acide (ou aussi de l'acide plus dilué) enlève au gaz l'ammoniac qu'il pourrait contenir ; dans ce but on pourrait naturellement employer d'autres acides.

D'après un principe connu, en se servant de plusieurs appareils chargés alternativement de chlorure de chaux et d'acide sulfurique, on peut épuiser complètement les réactifs ; le chlorure de chaux est transformé en un mélange de sulfate et de phosphate de chaux, produit qui ne paraît pas pouvoir être actuellement utilisé avec profit à cause de la petite quantité qui en serait formée.

Zurich, Laboratoire de chimie industrielle de l'École polytechnique fédérale.

Analyse du sulfure de sodium et du sulfhydrate de sodium.

Par **MM. P. Dobriner** et **W. Schranz.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1896, p. 455).

Il y a quelque temps, nous avons eu l'occasion d'analyser un produit offert sous le nom de sulfhydrate de sodium. L'analyse a montré que ce produit n'était autre que le sulfure de sodium ordinaire. Nous avons eu également à doser fréquemment la teneur en alcali libre du sulfure de sodium du commerce. Nous croyons utile de publier ici la méthode que nous employons pour ces sortes d'analyses et qui se caractérise par sa simplicité.

Ainsi que l'on sait, le sulfhydrate NaSH s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de sodium :

(1) $$(Na^2S + 9H^2O) + H^2S = 2NaSH + 9H^2O.$$

D'autre part en ajoutant la quantité théorique de soude caustique à du sulfhydrate de sodium dissous dans l'eau, il se forme du sulfure de sodium :

(2) $$NaSH + NaOH = Na^2S + H^2O.$$

Il en résulte que la coexistence de sulfure de sodium, de sulfhydrate de sodium et de soude caustique dans une solution est impossible *a priori*. L'analyse ne peut donc avoir pour objet que le dosage du sulfure de sodium à côté du sulfhydrate de sodium et le dosage du sulfure de sodium à côté de la soude caustique.

I. — *Dosage du sulfure de sodium à côté du sulfhydrate de sodium.*

On fait dissoudre 12 grammes de la substance à analyser dans 1 litre d'eau et on laisse couler, au moyen d'une burette 25 centimètres cubes de cette solution dans 45 centimètres cubes environ d'une solution 1/20 normale d'iode préalablement acidulés par 10 centimètres cubes d'une solution normale d'acide sulfurique et étendus d'eau de manière à former 180 centimètres cubes. La

couleur jaune de la solution doit disparaître ; dans le cas contraire, il faut recommencer l'expérience avec une proportion plus petite de solution 1/20 normale d'iode. Après addition d'une solution d'amidon, on dose par la solution d'iode l'excédent d'hydrogène sulfuré mis en liberté. En multipliant par 2 le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode employé, on obtient la teneur $^0/_0$ en sulfure de sodium du produit :

Soit a le $^0/_0$ ($Na^2S + 9H^2O$) trouvé. La teneur totale en hydrogène sulfuré du produit sera $= \frac{34}{240} a$ $^0/_0$ H^2S.

D'autre part, on fait dissoudre 6 grammes du produit dans l'eau, on traite la solution par l'acide sulfurique normal en excès, on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré et on titre l'acidité en excès par une solution normale de soude caustique en employant la phénolphtaléïne comme indicateur. La différence entre l'acidité totale et l'acidité restante, différence multipliée par 2, donne de nouveau le $^0/_0$ de sulfure de sodium. Ce nombre obtenu correspond à l'hydrogène sulfuré combiné au sodium. Soit b le $^0/_0$ $Na^2S + 9^2HO$ trouvé dans la seconde opération ; la quantité d'hydrogène sulfuré combiné sera alors de $\frac{34}{240} b$ $^0/_0$ H^2S.

Un mélange de sulfure de sodium et de sulfhydrate de sodium peut être considéré comme un mélange de sulfure de sodium et d'hydrogène sulfuré libre. On a trouvé la quantité totale d'hydrogène sulfuré $= \frac{34}{240} a$ $^0/_0$, et celle d'hydrogène sulfuré combiné au sodium était $= \frac{34}{240} b$ $^0/_0$. La quantité d'hydrogène sulfuré libre est donc $= \frac{34}{240} (a - b)$ $^0/_0$ H^2S.

La quantité de sulfure de sodium est $= b$ $^0/_0$.

D'après l'équation :

$$(Na^2S + 9H^2O) + H^2S = 2NaSH + 9H^2O.$$

les $\frac{34}{240} (a - b)$ $^0/_0$ doivent se combiner à $\frac{240}{34} \times \frac{34}{240} (a - b) = a - b$ $^0/_0$ ($Na^2S + 9H^2O$) pour former $\frac{112}{34} \times \frac{34}{240} (a - b) = \frac{7}{15} (a - b)$ $^0/_0$ NaSH.

Le produit examiné contient par conséquent :

$$b - (a - b) = 2b - a \ {}^0/_0 \ (Na^2S + 9H^2O)$$

et

$$\frac{7}{15} (a - b) \ {}^0/_0 \ NaSH.$$

II. — *Dosage du sulfure de sodium à côté de la soude caustique.*

On détermine au moyen de la solution d'iode la teneur totale en hydrogène sulfuré et on exprime le résultat en sulfure de sodium.

Soit u le $^0/_0$ $Na^2S + 9H^2O$ trouvé. La quantité de soude caustique combinée à l'hydrogène sulfuré s'élève alors à $\frac{80}{240} u$ $^0/_0$ NaOH.

On détermine par titrage la quantité totale de soude caustique libre et de soude combinée à l'hydrogène sulfuré et on exprime également le résultat en sulfure de sodium. Trouvé : v $^0/_0$ $Na^2S + 9H^2O$. La quantité de soude libre et combinée est alors de $\frac{80}{240} v$ $^0/_0$. La différence entre ces nombres représente la quantité de soude libre :

$$\frac{80}{240} (v - u) = 1/3 \, (v - u) \ {}^0/_0.$$

Le produit contient donc u $^0/_0$ $Na^2S + 9H^2O$ et $1/3 (v - u)$ $^0/_0$ NaOH libre.

Il résulte de ce qui précède que le produit examiné renferme du sulfhydrate lorsque la teneur en $Na^2S + 9H^2O$ trouvée au moyen de la solution d'iode est supérieure à celle trouvée par titrage avec l'acide normal et la soude. Dans le cas contraire, le produit renferme de l'alcali libre.

Cette méthode ne tient pas compte de la présence possible de polysulfures, de sulfites, etc. La présence de ces impuretés compliquerait sans doute l'analyse. Mais dans la plupart des cas, on les néglige dans l'analyse du sulfure de sodium.

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer dans l'eau potable.

Par **M. le professeur J. König.**

(*Chemiker Zeitung,* 1897, p. 599).

Dans l'analyse chimique des eaux potables, la recherche et le dosage de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer ont une importance capitale. La présence de l'ammoniaque, qui est un produit de putréfaction [1], nous révèle que l'eau est contaminée par des liquides putrescibles. L'acide azoteux se forme par l'intermédiaire de certaines bactéries, soit par la réduction des azotates, soit par l'oxydation incomplète de l'ammoniaque dans l'eau elle-même ou dans le sol qu'elle traverse. Quelle que soit l'origine de l'acide azoteux, sa présence dans une eau potable montre que l'oxygène nécessaire pour les bactéries aérobies faisait défaut dans l'eau ou dans le sol. Certes, les quantités minimes d'ammoniaque et d'acide azoteux qui peuvent exister dans une eau potable ne sauraient exercer une influence préjudiciable sur la santé. Ce qui rend l'eau impropre à l'usage ou tout au moins suspecte, ce n'est pas la présence de ces substances, mais *la manière dont elles s'y sont formées*, car, à côté de l'ammoniaque et de l'acide azoteux, elle peut renfermer d'autres produits de putréfaction et de réduction, que l'analyse ne *révèle pas, mais qui peuvent être nuisibles.*

Le fer se trouve dans l'eau à l'état de bicarbonate ou d'humate ferreux qui, sous l'action de l'air, fixe de l'oxygène et se dépose à l'état d'oxyde ferrique. Le fer, comme tel, n'est jamais nuisible, mais le trouble qu'il engendre dans l'eau rend celle-ci peu appétissante, et sa présence dans l'eau dénote, comme pour l'ammoniaque et l'acide azoteux, une aération insuffisante. Dans beaucoup de cas, une eau contenant du fer peut en devenir exempte après avoir été tirée en grandes quantités pendant un espace de temps plus ou moins prolongé. Ceci tient à ce que, par suite de l'abaissement du niveau d'eau, l'air pénètre dans les couches du sol et oxyde les sels ferreux qui se précipitent dans le sol même à l'état d'oxyde ferrique.

Lorsqu'on a à se servir sur une grande échelle d'une eau contenant du fer, comme, par exemple, pour le service d'une ville ou d'une fabrique, on cherche à la débarrasser du fer en la laissant couler sur des gradins ou dans des filtres aérés. Dans ce cas, le dosage du fer dans l'eau filtrée indique jusqu'à quel point l'aération et la filtration ont été satisfaisantes. Donc, le dosage du fer fournit aussi un point de repère important pour juger de la qualité d'une eau.

Pour la recherche de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et du fer, on se contente, dans la plupart des cas, d'un essai *qualitatif.* Pour un seul et même chimiste, cet essai suffit pour déclarer bonne ou mauvaise une eau, suivant que les caractéristiques de ces substances y apparaissent d'une manière plus ou moins marquée. Mais, lorsqu'un autre chimiste doit se prononcer sur la qualité de l'eau d'après les différences de réactions ainsi obtenues, des discussions désagréables sont souvent inévitables. Car lorsqu'on désigne une réaction comme « faible », « appréciable », « très forte », etc., on émet là une appréciation qui dépend de la perception subjective, et qui, pour un autre observateur, peut être inexacte ou même totalement fausse. C'est pour cette raison que le dosage quantitatif de ces parties constitutives irrégulières de l'eau est désirable au même titre que celui des parties constitutives régulières.

Cependant, étant donné que l'ammoniaque, l'acide azoteux et le fer ne se rencontrent dans l'eau qu'en quantités minimes, le dosage de ces substances par les méthodes volumétriques et gravimétriques usuelles n'est plus possible. Pour pouvoir employer utilement ces méthodes, il faudrait évaporer ou distiller de grandes quantités d'eau. Or, en opérant dans l'atmosphère du laboratoire, il serait impossible d'éviter la contamination de l'eau par l'ammoniaque, l'acide azoteux ou même le fer. Comme résultat, les données analytiques ainsi obtenues n'auraient que très peu de valeur.

Pour parer à cet inconvénient, on a recours aux méthodes colorimétriques qui ne sont pas absolument exactes, mais qui donnent de meilleurs résultats que les méthodes gravimétriques et volumétriques. Les méthodes colorimétriques offrent cependant un très sérieux inconvénient : par suite de l'instabilité de l'échelle colorimétrique qui sert de terme de comparaison, on est obligé de renouveler tous les jours les liquides colorés, ce qui est d'autant plus désagréable que la solution titrée qui sert de point de départ pour la préparation de l'échelle colorimétrique s'altère elle-même plus ou moins rapidement. Pour tourner cette difficulté, j'ai fait reproduire par un peintre les nuances fournies par les réactifs appropriés dans une eau contenant des quantités déterminées de chacune des substances à doser. Les reproductions ont été lithographiées et em-

---

(1) L'eau de pluie renferme bien des traces d'ammoniaque ; mais cette ammoniaque est rapidement oxydée dans le sol en acide azoteux. Toutefois, une partie de l'ammoniaque entrainée par la pluie provient des fumées ; une autre partie peut s'être formée, suivant Mulder, dans des processus d'oxydation, par exemple, dans l'oxydation du fer en oxyde ferrique. Mais les quantités d'ammoniaque ainsi formée sont insignifiantes en comparaison de celles qui prennent naissance dans les processus de putréfaction.

ployées pour dresser une échelle colorimétrique. Les bandes de papier teintes sont fixées sur un prisme à six faces qui peut tourner sur son axe (voir la figure ci-contre). L'éprouvette contenant le liquide à examiner est placée sur un support fixé à côté du prisme. Comme éprouvettes, j'emploie les cylindres de Hehner qui portent des traits à 25, 50, 75 et 100 centimètres cubes et sont déjà employés dans la colorimétrie. Les cylindres reçoivent toujours 100 centimètres cubes de l'eau à examiner et la quantité nécessaire de réactif. Les bandes de papier ont la même largeur que le diamètre du cylindre et la même hauteur que la couche de liquide. En faisant tourner le colorimètre sur son axe, on trouve la nuance qui s'approche le plus de celle du liquide coloré. La teneur °/₀ qui correspond à chaque nuance est inscrite sur la bande respective, et en multipliant ce nombre par dix, on obtient directement la teneur par litre en fer, ammoniaque ou acide azoteux de l'eau examinée. Si la nuance du liquide se range entre deux bandes de papiers, on prend la valeur moyenne, ou l'on étend d'une quantité déterminée d'eau le liquide coloré.

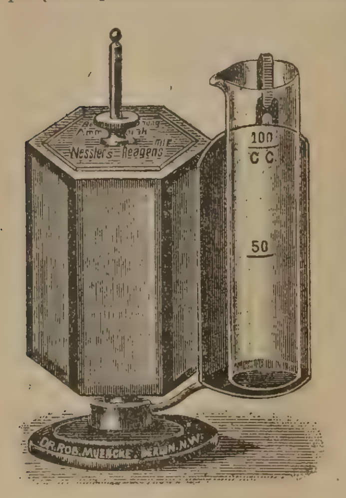


Fig. 1.

Etant donné que l'appréciation des nuances est personnelle à chaque observateur, et que, de plus, la nuance obtenue dans l'éprouvette dépend jusqu'à un certain point du mode et de l'intensité de l'éclairage du laboratoire, je conseille à chaque chimiste de vérifier et de corriger une fois, s'il y a lieu, l'échelle, au moyen de solutions titrées en opérant comme il est indiqué plus loin.

I. — Dosage colorimétrique de l'ammoniaque

Suivant la méthode de Frankland et Armstrong, 3, 147 gr. de chlorure d'ammonium finement pulvérisé et séché à 100° sont dissous dans un litre d'eau, et 50 centimètres cubes de cette solution, dont chaque centimètre cube correspond à 1 milligramme AzH^3, sont étendus d'eau de manière à avoir un litre, 1 centimètre cube de cette dernière solution représente 0,05 mg. AzH^3. Pour obtenir les nuances pour l'échelle colorimétrique, six degrés de concentration ont été traités comme suit par le réactif de Nessler :

Nuances	Centimètres cubes de la solution AzH^4Cl employés pour faire 100 centimètres cubes	Teneur en AzH^3 dans 100 centimètres cubes	Addition de 1 c.c. NaOH (1 : 2) et de réactif de Nessler
1	1	0,05 milligr.	1,0 cent. cube
2	2	0.20 »	
3	5	0,25 »	
4	10	0,50 »	1,5 »
5	15	0,75 »	2,0 »
6	20	1,00 »	

Pour les nuances plus claires, il convient d'ajouter plus de 1 centimètre cube de réactif de Nessler, ce qui a pour résultat d'augmenter l'intensité de la coloration.

Pour doser l'ammoniaque, on introduit 300 centimètres cubes de l'eau à examiner dans un cylindre muni d'un bouchon rodé, on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude (2,7 parties de carbonate de soude pur et exempt d'ammoniaque dans 5 parties d'eau) et 1 centimètre cube d'une solution de soude caustique (1 partie de soude pure dans 2 parties d'eau), on agite et on abandonne le mélange au repos. Le liquide clair est alors décanté directement dans l'éprouvette du colorimètre. Si le liquide contient encore des particules solides en suspension, c'est-à-dire s'il y a lieu de filtrer, le filtre à employer doit préalablement être lavé, dans un espace exempt d'ammoniaque, pour éliminer l'ammoniaque qu'il peut contenir. On filtre directement dans l'éprouvette du colorimètre en la remplissant jusqu'au trait marquant 100 centimètres cubes, et on ajoute 1 centimètre cube du réactif de Nessler. S'il se produit immédiatement une coloration intense tirant sur le rouge, on ajoute 2 centimètres cubes de réactif de Nessler, on mélange le liquide, on place l'éprouvette dans le support du colorimètre et on compare la coloration du liquide avec celles des bandes colorées. Si la coloration du liquide correspond à celle de la nuance la plus intense n° 6 (= 1 milligramme AzH^3 par 100 centimètres cubes ou 10 milligrammes AzH^3 par litre), on enlève au moyen d'une pipette 50 centimètres cubes de liquide, on les remplace par de l'eau distillée, on mélange et on compare de nouveau. Si, cette fois, la coloration du liquide correspond au n° 4 du colorimètre, la première détermination doit être reconnue exacte. On vérifie l'observation en prenant 50 centimètres cubes de l'eau

filtrée, l'étendant de 50 centimètres cubes d'eau distillée, ajoutant 1 centimètre cube ou 1,5 centimètre cube de réactif de Nessler et comparant les colorations. On peut aussi prendre 25 centimètres cubes de l'eau filtrée à essayer et 75 centimètres cubes d'eau distillée et multiplier par 40 le nombre obtenu par la comparaison colorimétrique pour avoir la teneur en ammoniaque par litre de l'eau essayée.

Il ne convient pas d'étendre l'eau dans une plus forte proportion, vu que l'erreur d'observation augmente beaucoup trop.

Si l'eau essayée contient de l'ammoniaque dans des proportions telles qu'elle doit être étendue de plus de 4 fois son volume d'eau distillée pour que la coloration obtenue ne sorte pas de l'échelle colorimétrique, on peut aussi doser l'ammoniaque directement en faisant distiller 500 centimètres cubes ou 1 litre de l'eau avec de la magnésie calcinée et titrant avec un acide normal. De cette manière, on peut contrôler le dosage colorimétrique.

II. — Dosage colorimétrique de l'acide azoteux

0,406 gr. d'azotite d'argent pur [1] sont dissous au moyen d'eau bouillante dans une fiole jaugée de 1 litre de capacité et la solution est décomposée par une solution pure de chlorure de sodium ou de potassium. Après refroidissement, et sans filtrer le liquide, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait marquant 1 litre, et on abandonne au repos. Sur le liquide clarifié on prélève au moyen d'une pipette 100 centimètres cubes, on étend d'eau de manière à avoir 1 litre, on agite et on emploie la solution ainsi préparée pour les essais. 1 centimètre cube de cette solution renferme 0,901 mg. d'acide azoteux (Az^2O^3).

Pour préparer les différents termes de l'échelle colorimétrique, on traite la solution titrée par une solution d'iodure de zinc-amidon et de l'acide sulfurique étendu (1 : 3), comme il est indiqué dans le tableau ci-après :

Nuances	Solution d'azotite employée pour faire 100 centimètres cubes	Teneur en Az^2O^3	Solution d'iodure de zinc-amidon ajoutée	Acide sulfurique (1 : 3) ajouté	Durée de l'observation
	centimètres cubes	milligrammes	centimètres cubes	centimètres cubes	minutes
1	1,5	0,015	2	3	5 à 6
2	2,5	0,025	2	3	2 à 3
3	5,0	0,050	3	2	2
4	10,0	0,100	3	1	2
5	15,0	0,150	3	1	1
6	20,0	0,200	3	1	moins de 1

L'intensité de la nuance varie avec la durée de l'observation. Pour les termes à 26 les nuances deviennent d'autant plus bleues et foncées que les liquides sont abandonnés à eux-mêmes. L'observateur aura donc à déterminer une fois par expérience l'espace de temps nécessaire pour que la coloration développée dans la solution titrée d'azotite soit identique à celle du colorimètre. Pour le dosage de l'acide azoteux dans une eau, il devra donner à l'expérience exactement la même durée.

Pour doser l'acide azoteux, on introduit 100 centimètres cubes de l'eau à essayer dans l'éprouvette de l'appareil, on ajoute 3 centimètres cubes de la solution d'iodure de zinc amidon et 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu, et on observe la coloration comme il a été indiqué plus haut. S'il se produit immédiatement une forte coloration bleue qui correspond au terme le plus élevé de l'échelle colorimétrique ou le dépasse, on enlève 50 centimètres cubes que l'on remplace par de l'eau distillée et on observe de nouveau.

On répète le dosage en étendant 50 centimètres cubes de l'eau à essayer avec le même volume d'eau distillée, ou 25 centimètres cubes de l'eau avec 75 centimètres cubes d'eau distillée, ajoutant les réactifs et comparant les nuances. Si, au bout de 5 à 6 minutes, la réaction ne se produit pas, on ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 3) et l'on observe de nouveau.

L'opération doit être effectuée à l'abri des rayons directs du soleil. Les substances organiques n'exercent une influence appréciable sur la réaction que lorsqu'elles se trouvent en très grande quantité ou lorsque l'eau doit être étendue. Les eaux troubles ou colorées peuvent être clarifiées et rendues propres à l'analyse en les traitant par 3 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude (1 : 3), 0,5 cc. de lessive de soude (1 : 2) et quelques gouttes d'une solution d'alun (1 : 10), abandonnant au repos et décantant le liquide clarifié.

Lorsqu'une eau contient une trop grande proportion d'acide azoteux, ce qui nécessite une trop

(1) Pour préparer l'azotite d'argent, on traite une solution concentrée d'azotite de potasse par une solution d'azotate d'argent, on sépare le précipité par le filtre, on lave avec une petite quantité d'eau froide, on fait dissoudre dans une quantité aussi petite que possible d'eau bouillante et on laisse cristalliser. Après avoir rejeté la liqueur-mère, on fait sécher les cristaux d'azotite d'argent dans du papier à filtre L'azotite d'argent cristallise bien, a une composition définie, et doit être préféré pour cette raison à l'azotite de potasse du commerce dont la composition est variable.

forte dilution de l'eau, on titre cet acide, d'après la méthode Feldhaus-Kubel, avec une solution centinormale de permanganate de potasse dont le titre a été établi à l'aide du sel de Mohr. Si on effectue le titrage à 15°, les substances organiques exercent peu ou point d'influence. Le dosage colorimétrique de l'acide azoteux peut aussi être opéré, d'après la méthode de Preusse et Tiemann, au moyen de la métaphénylènediamine, et cette méthode offre cet avantage que les substances organiques exercent moins d'influence sur la réaction. Seulement, les nuances jaunes produites par ce réactif sont beaucoup moins nettes que les tons bleus provoqués par la solution d'iodure de zinc-amidon. C'est pour cette raison que j'ai renoncé à préparer une échelle colorimétrique pour la métaphénylènediamine.

III. — Dosage colorimétrique du fer

Le dosage colorimétrique du fer peut être effectué à l'aide de ferro-cyanure de potassium ou de sulfocyanure d'ammonium. Pour préparer l'échelle colorimétrique, j'ai choisi ce dernier sel pour avoir pour les trois échelles trois couleurs différentes.

Comme terme de comparaison, on emploie une solution d'alun ferrique.

$$Fe(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 2H^2O)$$

qui contient 0,1 mg. de fer au centimètre cube et que l'on prépare en faisant dissoudre dans 1 litre d'eau additionnée d'acide chlorhydrique 0,898 gr. d'alun débarrassé de son eau hygroscopique à l'aide de papier buvard.

Nuances	Solution d'alun ferrique employée pour faire 100 centimètres cubes	Teneur pour 100 centimètres cubes			
		Fe	FeO	Fe^2O^3	
	centimètres cubes	milligrammes	milligrammes	milligrammes	
1	1,0	0,10	0,129	0,143	Addition de 2 à 3 centimètres cubes d'une solution de sulfocyanure d'ammonium (1 : 10) et de 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré.
2	2,0	0,20	0,258	0,285	
3	4,0	0,40	0,514	0,571	
4	6,0	0,60	0,771	0,857	
5	9,0	0,90	1,157	1,286	
6	15,0	1,50	1,928	2,143	

En ce qui concerne l'emploi du colorimètre et la vérification des nuances par la dilution de l'eau examinée, on s'en tiendra aux indications données plus haut. S'il devient nécessaire de diluer plus de dix fois l'eau examinée pour obtenir une coloration qui corresponde au n° 6 de l'échelle, il conviendra de doser le fer par une des méthodes usuelles dans le résidu d'évaporation de 0,5 l. à 1 litre d'eau.

Pour effectuer le dosage colorimétrique du fer dans une eau, on en traite un volume déterminé (200 à 500 centimètres cubes), par quelques cristaux de bichromate de potasse et 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,10$) et exempt de fer dans une capsule de porcelaine également exempte de fer ; on fait bouillir jusqu'à ce que la totalité de l'oxyde ferreux soit transformée en oxyde ferrique, on couvre la capsule et on laisse refroidir. Après avoir ajouté de l'eau distillée pour avoir le volume initial, on prend 100 centimètres cubes de cette solution que l'on traite par 2 à 3 centimètres cubes de la solution de sulfocyanure d'ammonium et 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré et exempt de fer, et on compare la coloration obtenue avec l'échelle colorimétrique. Les nombres inscrits sur le colorimètre indiquent les milligrammes de Fe pour 100 centimètres cubes. En multipliant ces nombres par 9/7, on obtient l'oxyde ferreux et en multipliant par 10/7, on a l'oxyde ferrique.

Si les colorimètres ainsi construits ne sont pas exempts de quelques défauts, leur emploi représente une grande économie de temps et donne des résultats analytiques très uniformes.

Méthodes volumétriques pour le titrage de l'ammoniaque du commerce.

Par **M. Karl Urban.**

(*Chemiker Zeitung*, 1897, p. 720).

Les méthodes volumétriques actuellement en usage pour l'analyse de l'ammoniaque du commerce consistent à recueillir dans un vase ouvert une quantité déterminée d'ammoniaque liquide et à mesurer le résidu après l'évaporation. Ce procédé offre cet inconvénient que, par suite de l'évaporation intense pendant le prélèvement de l'échantillon, l'ammoniaque liquide soumise à l'analyse a une autre composition que l'ammoniaque contenue dans la bonbonne.

Dans la méthode Bunte-Eitner, cette erreur est évitée en mettant la bonbonne en communication directe avec un vase clos et remplissant celui-ci sous pression. De cette manière, il n'y a pas de perte d'ammoniaque ni changement de composition du liquide. Lorsqu'il s'agit de recherches de laboratoire, cette méthode donne des résultats très exacts, mais elle peut aussi facilement être

modifiée de manière à rendre de bons services dans la pratique. Il suffit, à cet effet, de recueillir l'échantillon dans une pipette graduée et munie d'un robinet à chaque extrémité. La pipette, qui a des parois épaisses, contient environ 70 centimètres cubes. Sa partie cylindrique se rétrécit à l'extrémité inférieure en un tube de 5 millimètres de diamètre et de 5 à 6 centimètres de longueur. Ce tube est divisé en vingtièmes de centimètres cubes. Ce dispositif permet de mesurer exactement l'échantillon prélevé, aussi bien que le résidu d'évaporation. La densité nécessaire pour ramener le volume au poids, a été déterminée au moyen de la même pipette en pesant un volume déterminé d'ammoniaque liquide. La densité a été trouvée égale à 0,617.

Le liquide resté dans la partie rétrécie de la pipette après l'évaporation spontanée de l'ammoniaque, a été chauffé pendant un certain temps à 30° pour chasser l'ammoniaque dissoute, mesuré et pesé. Sa densité était de 0,8. L'ammoniaque analysée ne renfermait que très peu d'eau. Avec les produits contenant plus d'eau, on obtient un résidu de densité plus élevée, soit 0,9 environ. En tenant compte de la densité de l'ammoniaque liquide et de celle du résidu, j'ai pu arranger l'appareil de façon à pouvoir lire directement la teneur $^0/_0$ de l'ammoniaque liquide en résidu. En comparaison de cette méthode, les méthodes de la Société des Machines à glace Linde, de Roller et de Lange et Hertz ont donné les nombres suivants :

A. — Dosage de l'ammoniaque par la méthode décrite

	AzH^3 liquide employée		Résidu				Durée de la prise
	En volume	En poids	En poids	En volume $^0/_0$	Densité d'échantillon		
					Calculé	Lu sur la pipette	
	centimètres cubes	grammes	grammes	centimètres cubes			
1	43	26,5	0,25	0,32	0,94	»	0,8 minute
2	43	26,5	0,25	0,32	0,94	»	
3	43	27,7	0,25	0,32	0,91	»	

B. — Méthode de la Société des machines a glace Linde

1	30	20,4	0,534	0,6	2,61	2,0	0,89	1/4 à 1/2 minute
2	30	20,4	0,530	0,6	2,59	2,0	0,88	
3	30	20,4	0,535	0,6	2,62	2,0	0,89	

C. — Méthode de Roller

1	100	68	1,55	1,6 à 1,7	2,28	1,6 à 1,7	0,32	1/ 2minute
2	100	68	1,49		2,19			
3	100	68	1,57		2,31			

D. — Méthode de Lange et Hertz

1	50	34	0,45	0,55 à 0,60	1,32	0,83		1/4 minute
2	50	34	0,46		1,35			1/4 »
3	50	34	0,45		1,32			1 minute
4	50	34	0,51		1,50			3 »
5	50	34	0,50		1,47			3 »

Tous les dosages ont été effectués sur un seul et même produit qui avait été choisi exprès avec une grande teneur en « résidu ». Tous les résidus ont été traités de la même manière, ainsi qu'il a été indiqué plus haut. Tandis que les résultats consignés en D font ressortir l'erreur due à la durée de la prise de l'échantillon, les nombres en B et C montrent en outre l'augmentation de poids du résidu qui attire l'humidité de l'air lorsque l'ammoniaque liquide est évaporée en vase ouvert. Les résidus en B et C n'étaient pas homogènes comme en A et D, mais s'étaient séparés en deux couches inégales : une couche aqueuse et une couche huileuse jaune foncée. Ce phénomène s'explique par la grande teneur en eau des résidus, car les résidus A et D se sont également séparés en deux couches dès qu'ils ont été additionnés d'une quantité suffisante d'eau. Les résultats obtenus montrent que, dans toutes les méthodes qui comportent l'évaporation de l'ammoniaque en vase ouvert, les nombres trouvés sont au-dessus de la vérité. L'ammoniaque liquide contenant 1 $^0/_0$ de résidu a donné 2 $^0/_0$ par la méthode de la Société des machines à glace Linde, 1,8 $^0/_0$ par la méthode Roller et 1,5 $^0/_0$ par la méthode Lange et Hertz. Ces méthodes sont peut-être bonnes pour contrôler la marche des machines à glace, mais elles sont peu précises lorsqu'il s'agit de juger de la qualité de l'ammoniaque liquéfiée.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 novembre. — De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Note de M. Berthelot.

En résumé, le gaz chlorhydrique sec n'a exercé aucune action sur l'union de l'hydrogène et de l'oxygène aux températures de 100° et 200°. Le fluorure de bore qui attaque le verre dans les conditions indiquées semble avoir influé sur l'union des deux gaz en question, ce fait peut s'expliquer par la modification chimique produite à la surface du verre. L'action du gaz sulfureux sec est nulle à 100°, si on chauffe à 200°, la formation de l'eau a été plutôt entravée qu'accélérée. L'acide sulfurique absorbe l'hydrogène et par suite les phénomènes qui se passent n'ont pas de rapport direct avec l'union de l'hydrogène et de l'oxygène. L'anhydride phosphorique est sans action à froid et à 100°, cependant à 200° il y a diminution du volume des deux gaz hydrogène et oxygène cette diminution est égale à celle qui se produirait en l'absence d'acide phosphorique, ce qui indique que l'absorption de l'eau par l'acide phosphorique n'a pas exercé d'influence marquée sur la combinaison.

— Sur une interprétation applicable au phénomène de Faraday et Zeemann. Note de M. Becquerel.

— Étude des huîtres de Cette, au point de vue des microbes pathogènes. Note de MM. Sabatier, Ducamp et Petit.

— M. Duclaux fait hommage à l'Académie du premier volume de son « Traité de Microbiologie ». Nous en rendons compte dans notre Bibliographie.

— M. Léonard adresse une série de planches relatives à un « Navire aérien ».

— M. Giacinto adresse, de Florence, un Mémoire sur la direction des ballons ».

— M. Gaudry est adjoint à la Commission du grand prix des sciences physiques.

— Le Comité des Agriculteurs de Seine-et-Marne et des Vétérinaires français invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du monument élevé à Pasteur dans la ville de Melun.

— M. Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte que la science vient de faire dans la personne de M. Scheering, géomètre éminent.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une Brochure de M. E. Besnier intitulée « Sur la Lèpre : rôle étiologique : 1° de l'hérédité ; 2° de la transmissibilité ».

— M. Le Dr de Lorme prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place de Correspondant laissée vacante par la mort de M. Tholozan.

— M. Mascart dépose sur le bureau de l'Académie pour les Archives de l'Institut, des copies de Lettres de Maupertuis. Le grand aplatisseur revoit le jour en même temps que la dépouille du terrible moqueur Voltaire, qui l'avait ainsi surnommé, le persistant entêté dans une détermination exagérée de l'aplatissement de la Terre.

— Observations de la Comète Perrine (oct. 1897), faites à l'Observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m., par MM. Rambaud et Sy.

— Sur la théorie générale des fonctions de variables réelles. Note de M. Baire.

— Sur le potentiel de la double couche. Note de M. Liapounoff.

— Sur le mécanisme de la polarisation rotatoire magnétique. Note de M. A. Broca.

Il résulte de cette note que dans le champ magnétique, s'il y a absorption de lumière, elle se produit sans changement de période.

— De la variation de l'énergie dans les transformations isothermes de l'énergie électrique. Note de M. Pellat.

— Sur la dissémination des rayons X. Note de M. Buguet.

— Sur les volumes moléculaires et les densités des gaz en général à toute température et aux pressions moyennes. Note de M. Leduc.

—Table des éléments disposée avec les poids atomiques en proportions multiples, par M. Wilde.

— Sur quelques nouvelles lignes spectrales de l'oxygène et du thallium. Note de M. Wilde.

En faisant agir l'étincelle électrique sur l'air atmosphérique à une pression d'environ 20 atmosphères avec une forte bobine d'induction à électrodes de thallium, une petite bouteillle de Leyde étant intercalée dans le circuit des lignes rouges apparurent alors dans le spectre ; ces lignes, d'après leur position, semblaient appartenir à l'argon Néanmoins, deux de ces lignes disparurent quand on fit partir la décharge dans l'azote sèche, mais leur éclat augmenta dans l'oxygène pur.

Lorsque la décharge fut produite à travers l'azote avec des électrodes de platine, les trois lignes disparurent. Les mêmes résultats furent obtenus au moyen de l'étincelle électrique, à la pression atmosphérique ordinaire. Une comparaison des longueurs d'onde des trois lignes a montré qu'aucune d'elle ne coïncidait avec celle de l'argon ; mais elles ont été reconnues comme de nouvelles lignes d'oxygène et de thallium qui, jusqu'ici, ne figuraient pas sur les cartes. Deux de ces lignes, 7 760 et 7 160 appartiennent à l'oxygène et la troisième ligne 6 955 du thallium. Précédemment une autre ligne, rouge caractéristique du thallium 6 560 avait été observée. La nouvelle ligne était remarquable en ce que c'était une des deux lignes du spectre de l'arc correspondant, dans le spectre du thallium, aux paires semblables de lignes observées dans les spectres d'arc de l'indium et du gallium. Les positions des trois paires de lignes dans le spectre et les distances entre chaque paire sont, pour les trois éléments respectivement, dans l'ordre de leurs poids atomiques, telles qu'elles ont été formulées par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Action de l'acide azotique sur l'étain. Note de M. Engel.

Dans son action sur l'étain, l'acide azotique fournit plusieurs composés différents suivant les circonstances. Si l'on refroidit à 0° des solutions diversement diluées d'acide azotique ordinaire (D = 1.42), et que dans 200° C. environ de chacune d'elles, on plonge une baguette d'étain, on observe les faits suivants :

1°) L'acide azotique ordinaire étendu de deux fois son volume d'eau ou plus dilué encore, dissout l'étain à l'état de nitrate stanneux. En effet, la solution donne par l'hydrogène sulfuré un précipité brun de sulfure stanneux et possède les propriétés réductrices des sels stanneux.

2°) L'acide azotique étendu de son volume d'eau dissout encore l'étain, mais à l'état d'azotate stannique. La solution finit par devenir sirupeuse, par suite de la moindre solubilité de l'azotate dans l'acide en excès.

3°) L'acide ordinaire non étendu d'eau, en réagissant sur l'étain donne un précipité blanc. Ce précipité séparé de l'excès d'acide est entièrement soluble dans l'eau, c'est l'azotate stannique.

L'acide azotique réagit donc sur l'étain comme sur les autres métaux, mais l'azotate stannique, sel à base faible, est essentiellement décomposable par l'eau. En raison de ce fait, l'azotate stannique finit par se décomposer en donnant de l'acide stannique et de l'azotate basique d'étain au fur et à mesure que la concentration de l'acide azotique diminue ou sous l'influence d'une élévation de température. La solution 2 se prend en une masse gélatineuse quand on l'étend d'eau et même spontanément. Le précipité 3 obtenu change de propriétés ; il cesse d'être totalement soluble dans l'eau et par lavages laisse un produit que l'acide chlorhydrique transforme en chlorure stannique avec traces seulement de chlorure métastannique. Il est donc bien constitué en majeure partie par de l'acide stannique et non par de l'acide métastannique. C'est un semblable produit que Gay-Lussac a eu entre les mains. Cet acide subit dans l'eau ou par la dessiccation, la transformation en acide métastannique comme l'acide obtenu en partant du chlorure stannique ; en lavant à l'eau bouillante le produit limité obtenu à froid (stannate de métastannyle), il continue à se transformer en acide métastannique avec production croissante d'acide parastannique. L'action de l'acide azotique sur l'étain ne donne donc jamais de l'acide métastannique pur. Si enfin on fait bouillir avec de l'eau pendant huit à dix heures l'acide métastannique pur isolé d'un de ces composés, on obtient l'acide parastannique $Sn^5O^{11}H^2 3H^2O$. C'est ce corps qu'a obtenu Berzélius.

— Dosage de la phénylhydrazine. Note de M. Causse.

La phénylhydrazine oxydée par l'acide arsénique donne comme on le sait de l'azote, du phénol, tandis que une quantité correspondante d'acide arsénique se transforme en acide arsénieux.

$$As^2O^5 + C^6H^8Az^2 = Az^2 + H^2O + C^6H^6O + As^2O^3.$$

Donc 1 partie d'As^2O^3 correspond à 0,5454 de phénylhydrazine. Le procédé revient donc à doser l'acide arsénieux. On opère de la façon suivante :

On pèse 0,20 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine ou la base libre, on les introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes, on ajoute 60 centimètres cubes de réactif arsénique. On prépare ce réactif en dissolvant 125 grammes d'acide arsénique dans un mélange de 450 grammes d'eau et 150 grammes HCl concentré, on chauffe au bain-marie. Après solution et refroidissement on complète le volume d'un litre avec de l'acide acétique cristallisable. On a soin de placer dans le ballon qui sert au dosage une spirale de platine. On relie le ballon avec un réfrigérant à reflux, on chauffe modérément pour provoquer la réaction qui se manifeste par un dégagement de bulles gazeuses ; lorsque celui-ci a cessé de se dégager, on porte à l'ébullition. Après 40 minutes de chauffe, la réaction pouvant être considérée comme terminée on laisse refroidir ; on ajoute environ 200 centimètres cubes d'eau, on neutralise avec une solution de soude à 200 grammes par litre, jusqu'à réaction franchement alcaline à la phtaléine, on rétablit l'acidité avec HCl, dans le liquide froid on introduit successivement 60 centimètres d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, 3 à 4 centimètres cubes d'eau amidonnée, enfin on titre avec une solution décimenormale d'iode.

— Nouvelle combinaison de la phénylhydrazine avec les sels minéraux. Note de M. Moitessier.

La phénylhydrazine se combine à un certain nombre de sels métalliques, quelques-unes de ces combinaisons ont déjà été étudiées. Les nouveaux composés obtenus sont les suivants :

$NiCl^2 . 5(C^6H^5Az^2H^3)$.
$CoCl^2 . 4(C^6H^5Az^2H^3)$.
$CoBr^2 \; 5(C^6H^5Az^2H^3)$.
$SO^4Co . 4(C^6H^5Az^2H^3)$.
$SO^4Ni . 5(C^6H^5Az^2H^3)$.

Ces nouvelles combinaisons s'obtiennent en faisant agir le sel sur un grand excès de phénylhydrazine. Elles sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, insolubles ou très peu solubles dans l'éther et le chloroforme. Elles perdent de la phénylhydrazine à 100°, chauffées lentement jusqu'à 250°, elles ne subissent d'autre changement apparent que quelques variations de teinte. Elles présentent les réactions de la phénylhydrazine et celles du sel qui entre dans leur combinaison.

Les sels de lithium forment avec la phénylhydrazine des combinaisons cristallisées. Ainsi le chlorure de lithium donne le composé $LiCl . 2(C^6H^5Az^2H^3)$.

— Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite. Note de MM. C. Vincent et Delachanal.

Si on ajoute à un liquide stérilisé contenant 0,5 °/₀ de solution de peptone convenablement minéralisée et 3 °/₀ de mannite, une certaine quantité de ferment du sorbose on obtient après une exposition suffisante à la température de 30° une liqueur contenant du lévulose et un peu de mannite non transformée.

— Sur quelques dérivés hydrogénés de la méthylphénylcétone. Note de M. Collet.

En faisant réagir le chloracétyle et le bromocétyle sur la benzine chlorée ou bromée, en présence du chlorure d'aluminium on obtient les dérivés halogénés de la méthylphénylcétone.

1°) *Chlorométhyl-p-chlorophénylcetone*. Fines aiguilles incolores fusibles, vers 101°-102°.

2°) *Chlorométhyl-p-bromophénylcétone*. Aiguilles incolores fusibles à 116-117°.

3° *Bromo-p-chlorophénylcétone*. Aiguilles incolores fusibles à 96°-96°,5.

4°) *Bromo-p-bromophénylcétone*. Aiguilles incolores solubles à 109°-109°,5.

— Sur la caroubinose et sur la d mannose. Note de M. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

La caroubinose de M. Effront semble identique avec la d-mannose. Si l'α (D) = + 24 trouvée est supérieure à celui de la d-mannose α (D) = + 14.25 pour solution aqueuse à 2 °/₀, cela tient sans doute à ce que la caroubinose de M. Effront se trouve mélangée à des produits intermédiaires formés pendant la saccharification incomplète.

— Végétation avec ou sans argon. Note de M. SCHLŒSING.

L'argon ne paraît pas jouer un rôle appréciable dans la végétation.

— Sur la *Strongylose de la caillette*, observée à l'École de Grignon. Note de M. JULIEN.

— Sur la production de la gomme chez les Sterculiacées. Note de M. MANGIN.

— Sur les époques de développement du black-rot dans le sud-est de la France. Note de M. PERRAUD. Pour les feuilles l'invasion a lieu dans la quinzaine qui suit la floraison, pour les raisins dans la deuxième quinzaine de juillet.

— Sur la maladie des bulbes du safran. Note de M. ROZE.

La maladie du safran désignée sous le nom de *Mort du safran* et celle nommée *Tacon*, sont produites par différents parasites. Le Tacon a pour origine un Pseudocommis ; la *Mort du safran* est constituée par l'envahissement du bulbe par le Rhyzoctonia violacea, un Acarus et Saccharomyces (Sacch. Croci).

— Recherches sur les réserves oléagineuses des graines et des fruits. Note de M. C. GERBER.

En déterminant le coefficient respiratoire $\frac{CO^2}{O}$ des graisses de ricin à tout âge, M. C. GERBER a trouvé ce coefficient inférieur à l'unité quand le sucre est en forte proportion et l'huile nulle, et supérieur à l'unité quand les sucres disparaissent pour faire place aux matières grasses. Il en conclut que, suivant l'hypothèse de M. MUNTZ, les corps gras se forment aux dépens des matières sucrées.

— Dans quelles limites l'oxyde de carbone est-il absorbé par le sang d'un mammifère vivant ? Quelle est l'influence du temps sur cette absorption. Note de M. GRÉHANT.

L'expérience démontre que le sang a fixé en deux heures la cinquième partie du volume d'oxyde de carbone qui avait circulé dans les poumons.

— Sur les modifications histologiques des cellules nerveuses dans l'état de fatigue. Note de M. PUGNAT.

— Formes de passage dans le tissu cartilagineux. Note de M. J. CHATIN.

— M. ANDEER adresse une nouvelle note : « Recherches sur les ostioles du système cérébro-spinal.

— M. ZENGER adresse une note intitulée : « Les minima de pression atmosphérique en juillet et août 1897. La période solaire et les passages des essaims périodiques d'étoiles filantes et de bolides.

— M. MIRINNY adresse une note sur les métatropes en général.

Séance du 15 novembre. — Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique. Note de M. BERTHELOT.

L'hydrogène chauffé à 250° en tube scellé pendant dix heures avec de l'acide sulfurique monohydraté bouilli est absorbé. A la température ordinaire la réaction est très lente, la lumière ne paraît pas avoir d'action. Avec l'acide sulfurique étendu il ne se produit pas d'absorption. En présence du gaz tonnant l'acide sulfurique se comporte de même, l'oxygène est aussi absorbé sans doute par suite de l'oxydation de l'acide sulfureux produit. L'hydrogène et l'acide sulfureux secs ne réagissent pas l'un sur l'autre, il en est de même de l'acide azotique hydraté ($AzO^3H + 2H^2O$).

La thermochimie rend compte de ces phénomènes.

$$SO^4H^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O.$$
$$-\ 192 \text{ cal. } 2 + 207 \text{ cal. } 3 = +\ 15 \text{ cal. } 1.$$

La chaleur dégagée est accrue par la combinaison de l'eau avec l'excès d'acide sulfurique ; cette quantité de chaleur est égale à + 15 cal. 0. A la température ordinaire comme à 100°, la décomposition totale de l'acide sulfurique ne saurait se produire car l'acide se dilue et l'hydrogène n'a pas d'action sur l'acide dilué.

— Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et en particulier par le mercure. Note de M. BERTHELOT.

L'acide chlorhydrique gazeux pur ne réagit sur le mercure que vers 550°. L'oxygène et le gaz chlorhydrique ne réagissent qu'à 500°. Cependant, en présence de l'oxygène il y a production de chlorure mercurique et d'un peu d'oxychlorure.

L'eau n'empêche pas cette réaction mais la ralentit. La chloruration du mercure par HCl en présence de l'oxygène ne provoque pas la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

L'action de l'oxygène sur un mélange de HCl et de mercure permet de comprendre pourquoi les chlorures métalliques et même alcalins déterminent à la température ordinaire une oxydation lente.

— Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire. Note de M. BERTHELOT.

L'acide sulfurique à son maximum de concentration attaque peu à peu le mercure, il y a production de sulfate et d'acide sulfureux, ce dernier peut être entraîné par un courant d'acide carbonique ; il y a en même temps production d'un peu d'acide sulfhydrique.

Ces réactions n'ont lieu qu'avec l'acide au maximum de concentration. Donc, à froid, l'acide sulfurique concentré attaque le mercure.

— Observation de l'essaim des Léonides faite à l'Observatoire de Paris, dans les nuits du 13 au 14 et du 14 au 15 novembre 1897. Note de M. LŒWY.

— Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de potassium et de sucre de canne. Note de M. RAOULT.

On sait que, entre l'abaissement correct C du point de congélation d'une dissolution et l'abaissement C′ observé après une surfusion S, il existe la relation : $C = C'(1 - KS)$ dans laquelle K est une quantité qui dépend de l'appareil et de la méthode d'observation. L'expérience démontre que pour le chlorure de potassium, les abaissements moléculaires croissent quand la dilution augmente, suivant une

courbe qui se relève très rapidement, à partir du moment où les abaissements du point de congélation deviennent inférieurs à 0°,5. Ils semblent tendre vers la limite 36,4.

Pour le sucre de canne les abaissements moléculaires diminuent quand la dilution augmente. Si l'on prend les abaissements du point de congélation pour abscisses et les abaissements moléculaires pour ordonnées, ceux-ci viennent se placer sur une ligne droite qui coupe l'axe des ordonnées au point 18,72.

L'abaissement moléculaire correct du sucre de canne est donc 18,72.

Le coefficient K est sensiblement constant, il peut se calculer au moyen de la formule suivante :

$$K = \frac{1}{80}\left(1 + \frac{r}{R}\right) \pm \left(1 + \frac{r}{R}\right)\frac{t}{T} \times \frac{1}{S \times 80}$$

Dans le second membre de cette expression, le premier terme du second membre donne l'effet calorifique dû à la formation de la glace, et le second l'effet dû au rayonnement et aux autres causes.

(80 est la chaleur de fusion de la glace, S la surfusion, r la masse en eau de la partie mouillée de l'éprouvette crysocopique, du thermomètre et de l'agitateur ; R la masse en eau du liquide crysocopé, t le temps qui s'écoule depuis le commencement de la congélation jusqu'à ce que le thermomètre soit devenu à peu près stationnaire, T le temps nécessaire pour que l'éprouvette crysocopique se refroidisse ou s'échauffe de 1° par rayonnement). Si l'on remarque que t est proportionnel à la surfusion on peut écrire :

$$t = qS.$$

q désignant une quantité constante. D'autre part, T est inversement proportionnel à la différence entre la température de l'éprouvette crysoscopique et la température convergente. Or, pendant le temps t la température moyenne de l'éprouvette est inférieure à la température convergente de $\frac{S}{2}$. On a donc : $T = \frac{2Q}{S}$, Q étant une constante.

Introduisant ces valeurs dans l'expression de K, on a

$$K = 0{,}0125\left(1 + \frac{r}{R}\right)\left(1 - \frac{qS}{2Q}\right)$$

relation qui exprime la valeur de K dans les circonstances où M. Raoult opère.

— M. Albert Gaudry présente une note sur la Dentition des ancêtres des Tapirs.

— M. Moissan est nommé Membre de la Commission de contrôle de la circulation monétaire au Ministère des Finances.

— Sur l'intégration des équations de la chaleur. Mémoire de M. Le Roy.

— M. Gourjon adresse la description d'un ballon dirigeable.

— M. Albert Gaudry est adjoint à la Commission du prix Cuvier.

— M. le Ministre de la guerre informe l'Académie qu'il a désigné MM. Cornu et Sarrau pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique pendant l'année scolaire 1897-1898.

— Observations des étoiles filantes les *Léonides* à l'Observatoire de Meudon. Note de M. Hansky.

— Remarques sur cette communication, par M. Janssen.

— Principes mécaniques qui ont permis de réaliser un bain de mercure à couche épaisse à l'Observatoire de Paris. Note de M. Maurice Hamy.

— Sur le déplacement le plus général d'une droite dont tous les points dérivent des trajectoires sphériques. Note de M. Duporcq.

— Sur la théorie des fonctions entières. Note de M. Erik Schou.

— Sur la transmission de l'énergie à distance. Application à la polarisation rotatoire. Note de M. A. Broca.

— Sur la dilatation des gaz en général, aux pressions moyennes. Note de M. Leduc.

— Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore, oxychlorure phosphoreux. Note de M. Besson.

Quelle que soit la manière dont on fait agir une petite quantité d'eau sur du trichlorure de phosphore (humidité de l'air ou acide borique cristallisé à froid), on constate la formation en petite quantité d'un produit de réaction incomplète formé en vertu de l'équation

$$PCl^3 + H^2O = 2HCl + POCl.$$

Cet oxychlorure phosphoreux reste en solution dans l'excès de PCl^3, et, pour le retirer, on chasse la majeure partie du dissolvant au bain-marie sous pression ordinaire, les dernières portions dans le vide. C'est un corps solide, hyalin, légèrement ambré, ayant la consistance de la paraffine. Il se décompose facilement et n'est soluble que dans le trichlorure de phosphore ; avec le chlore gazeux il donne le chlorure de phosphoryle.

— Sur le cérium. Note de M. Boudouard.

Les résultats obtenus soit avec l'acétate soit avec le sulfate de cérium, conformément aux indications fournies par M. P. Schützenberger, montrent que l'oxyde de cérium est accompagné de petites quantités d'une autre terre à poids atomique plus faible. Cette terre serait susceptible de donner un bioxyde par oxydation ; son sulfate donnerait des sulfates doubles insolubles dans les sulfates alcalins. De plus, l'eau oxygénée sépare un oxyde dont le poids atomique du métal correspondant varie de 137,15 à 137,6 ; tandis que la partie non précipité donne des poids atomiques variant de 137,85 à 139,9.

— Sur l'obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulfhydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium. Influence de la température. Note de M. José Rodriguez Mourelo.

En résumé, lorsque l'on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur la strontiane ou le carbonate de strontiane il y a des réactions multiples qui se produisent suivant la température. Il se produit du sulfure de strontium, mais si l'on chauffe suffisamment il y a réaction inverse et régénération de la strontiane par action de la vapeur d'eau au rouge. Du reste, il y a des réactions intermédiaires telles que production de sulfhydrate, de sulfure et de polysulfures.

— Production d'acides gras volatils, au moyen des eaux de désuintage de laine. Note de MM. A et P. Buisine.

Les eaux de désuintage telles qu'elles arrivent des ateliers de lavage, marquent généralement 10°-11° B. Abandonnées à elles-mêmes, pendant quelques jours dans des citernes spéciales, elles subissent une fermentation, et alors elles présentent la composition suivante :

Densité	1079
Résidu sec	153,4 par litre.
Ammoniaque (à l'état de carbonate)	1,5 »
Azote total	4,5 »
Carbonate de potasse tout formé	7,6 »
Acides volatils (évaluées en SO^4H^2	16,0 »
Matière grasse	15,5 »
Salin brut (matière minérale)	77,4 »
Carbonate de potasse total	65,5 »

Ces eaux soumises à la distillation après élimination de l'ammoniaque par ébullition et addition d'acide sulfurique, donnent un liquide renfermant les acides volatils suivants :

	Pour 100 parties du mélange	Par litre d'eau de désuintage à 153 gr. de résidu sec	Pour 100 parties du résidu sec de l'eau de désuintage
Acide formique	traces	»	»
» acétique	60 gr.	10,7 gr.	6,9 gr.
» propionique	25 »	5,4 »	3,5 »
» butyrique	5 »	1,3 »	0,8 »
» valérianique	4 »	1,2 »	0,7 »
» caproïque	3 »	1,0 »	0,6 »
» caprylique	traces	traces	traces
» benzoïque	3 »	1,0 »	0,6 »
Phénol	traces	traces	traces

Ce mélange d'acides gras volatils est particulièrement convenable pour la production de l'acétone de la méthyléthylacétone et d'acétones supérieures qui entrent dans le mélange désigné sous le nom d'huile d'acétone et qu'on préconise aujourd'hui pour la dénaturation de l'alcool.

— Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse. Note de M. Desgrez.

Au contact d'une solution de potasse aqueuse, le chloroforme donne directement de l'oxyde de carbone, 10 grammes de chloroforme, avec 400 grammes d'eau tenant en solution 50 grammes de potasse donnent du gaz oxyde de carbone. Le bromoforme se décompose de même, ainsi que le chloral ; l'iodoforme n'est pas décomposé.

— Sur l'argent cyanamide CAz^2Ag^2. Note de M. Lemoult.

L'argent cyanamide qui prend naissance par l'action d'une solution aqueuse de cyanamide sur une solution ammoniacale de nitrate d'argent à une chaleur de formation égale à — 52 cal.

— Observations sur les crabes de la famille des Doripiddés. Note de M. Bouvier.

— Sur un type nouveau d'organismes parasites des Grégarines. Note de MM. Caullery et Mesnil.

— Sur une bactérie pathogène pour le phylloxéra et certains acariens. Note de M. Dubois.

— Sur la détermination du sexe chez le chanvre. Note de M. Molliard.

— Action des sels minéraux sur la forme et la structure du lupin. Note de M. Dassonville.

— Sur la composition de l'avoine. Note de M. de Rawton.

L'auteur attribue les propriétés stimulantes de l'avoine au glucoside qu'elle contient, et qui par oxydation, donne naissance à de la vanilline.

— Composition du sarrasin. Note de M. Balland.

Voici la composition chimique des sarrasins de Bresse, de Bretagne, du Limousin et de Normandie.

	Minimum pour 100 grammes	Maximum pour 100 grammes
Eau	13,00	15,20
Matières azotées	9,44	11,48
Matières grasses	1,98	2,82
Matières sucrées et amylacées	58,90	63,35
Cellulose	8,60	10,56
Cendres	1,50	2,46
Acidité	0,044	0,096

Les enveloppes, constituées par un tégument dur et coriace, peu assimilable, donnent à l'analyse :

	Minimum pour 100 grammes	Maximum pour 100 grammes
Eau	8,50	13,30
Matières azotées	3,18	3,68
Matières grasses	0,60	0,80
Matières extractives	37,05	45,22
Cellulose	40,80	44,30
Cendres	1,40	1,80

— M. Rodier adresse une note relative à l'emploi du carbure de calcium contre le black-rot.

— M. Guildery adresse une note relative aux mesures à adresser pour la préservation des nourrices dans les établissements où l'on reçoit des enfants qui peuvent être atteints de syphilis.

A 4 heures, l'Académie se forme en comité secret pour discuter la liste des candidats à la place vacante par le décès de M. Schutzenberger. Voici la présentation faite par la section de chimie.

En première ligne M. Le Bel ; En deuxième ligne M. Ditte ;

En troisième ligne par ordre alphabétique MM. Colson ; Etard ; Hanriot ; Joly ; Jungfleisch ; Le Chatelier ; G. Lemoine.

L'élection qui a eu lieu dans la séance du 29 novembre 1897 est une leçon donnée à la section sur le dos de M. Le Bel qui passait haut la main et au premier tour si Pasteur avait vécu. Il en sera toujours ainsi lorsque les sections dans les Académies comme ailleurs, au lieu de faire avec conscience leurs classements, n'obéiront qu'à des rancunes injustifiées.

Mettre en troisième ligne MM. G. Lemoine et Jungfleisch, c'était froisser un certain nombre d'académiciens et les indisposer à l'endroit de la section.

Si M. G. Lemoine avait été jugé capable par les professeurs de la Sorbonne d'être présenté, il y a quelques années, en *première ligne* au choix du ministre, contre M. Ditte, il était étrange qu'il ne fût pas porté *ex æquo* avec ce dernier dans une élection où l'on n'a pas à s'occuper de l'opinion religieuse des gens, sans quoi ni Cauchy, ni Hermitte, n'auraient jamais fait partie de l'Institut.

Dans un autre ordre d'idées, il en était de même pour M. Jungfleisch, qui, présenté aussi en première ligne par l'Assemblée des professeurs de l'Ecole polytechnique et du Conservatoire, en retrouvait un certain nombre à l'Institut capables d'émettre un avis sur le classement singulier que nous avons donné plus haut.

Les partisans de MM Lemoine et Jungfleisch qui pouvaient n'apprécier que médiocrement les travaux de M. Ditte, satisfaits de voir leurs candidats au rang qui leur revenait au moins dans le classement, acceptaient la liste de présentation, comme c'est l'habitude.

Révoltés du parti pris par trop évident de les amoindrir, ils ont voulu montrer que la justice aurait été de l'habileté dans le cas actuel.

C'est ce que n'avait pas prévu la majorité de la section, mettant ainsi tous les atouts dans le jeu du candidat de la minorité.

Le premier tour de scrutin a donné les résultats suivants : M. Ditte 22 voix. M. Le Bel 17, M. Lemoine 14. Divers 9.

Au second tour, M. Ditte est nommé par 34 voix contre 26 à M. Le Bel.

Séance du 22 novembre. — Sur les Léonides. Note de M. Janssen.

— Sur l'enregistrement de l'intensité calorifique de la radiation solaire. Note de M. Crova.

M. Vial adresse une note sur la dissymétrie et son rôle dans la nature.

M. Chantron adresse un complément à sa communication sur les parachutes.

M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance. 1°) Un opuscule de M. d'Ocagne intitulé : « Karl Weierstrass ». 2°) Un opuscule de M. Charbonnel intitulé : « La loi du trapèze ».

— Sur certaines questions se rattachant au problème de Dirichlet. Note de M. Liapounoff.

— Sur les systèmes complétement orthogonaux dans un espace quelconque. Note de M. Ricci.

— Sur la théorie des groupes infinis de transformation et l'intégration des équations aux dérivées partielles. Note de M. Beudon.

— Sur un mode d'enregistrement photographique des effluves électriques. Note de M. Guébhard.

— Influence de la température sur le pouvoir rotatoire des liquides. Note de M. Guye et M[lle] Aston.

L'alcool amylique primaire, contrairement aux lois établies, possède un pouvoir rotatoire qui décroit pour augmenter lorsque la température s'élève jusqu'au point d'ébullition, les valeurs trouvées sont encore dépassées lorsque le corps se trouve à l'état de vapeur. Cette anomalie peut s'expliquer en considérant l'alcool amylique liquide comme un produit polymeur, tandis qu'à l'état de vapeur il reviendrait à sa formule simple. Cette interprétation serait conforme aux résultats des expériences de MM. Ramsay et Shields sur la densité de vapeur et l'ascension capillaire de cet alcool.

— Sur le pouvoir rotatoire des corps polymérisés comparés avec leurs monomères par M. Berthelot.

L'auteur rappelle que dans des recherches qu'il avait entreprises autrefois sur les carbures monomères et leurs polymères, il a constaté que plus le carbure était polymérisé, moins son pouvoir rotatoire était grand. Ainsi l'isotérébenthène avait un pouvoir rotatoire égal à 10°, tandis que celui de son polymère le métatérébenthène avait un pouvoir égal à 3°,4. Des résultats analogues ont été donnés par le styrolène et le métastyrolène.

— Sur le chlorocyanamide $C^3 Az^3 (Az H^2)^2 Cl$. Note de M. Lemoult.

La chaleur de formation du chlorocyanamide est égale à + 81,7 cal. Sa chaleur de combustion moléculaire à volume constant est 401,3 cal. et à pression constante 400,3 cal.

— Contribution à l'étude de la nitrification dans les sols. Note de M. Schlœsing fils.

La nitrification dans le sol est arrêtée ou du moins diminuée non par le manque d'air, mais par le manque d'eau.

Dans les terres fortes contenant 25 % d'argile, les nitrifications et les autres combustions microbiennes y sont fort ralenties.

Le mécanisme de ce phénomène s'explique sans doute par ce fait que les terres en question étant composées de parties très tenues, la couche d'eau répartie sur la surface totale de ces parties est très mince, il en résulte des attractions capillaires dont l'action maintient sur les éléments du sol l'eau avec une énergie supérieure à celle de l'osmose qui doit faire pénétrer cette eau et les principes dans les cellules microbiennes.

— Influence des diverses substances et influence de l'oxygène sur la formation de la chlorophylle. Note de M. Palladine.

Pour que la chlorophylle prenne naissance, il faut que les tissus végétaux reçoivent plus d'oxygène qu'il leur en faut pour la respiration. Certaines substances favorisent la formation de la chlorophylle, ce sont : le saccharose, le glucose, le fructose, le maltose, la glycérine, le galactose, le lactose et la dextrine ; d'autres n'ont aucune action sensible, telles sont l'inuline et la tyrosine ; d'autres enfin la retardent ou l'empêchent complètement ; ce sont : la mannite, la dulcite, l'asparagine, l'urée, l'alcool, le chlorure d'ammonium, l'acide quinique.

— Sur divers perfectionnements apportés à un anémomètre système Bourdon. Note de M. Mailhat.

— Appareil destiné à déterminer d'une manière précise, au moyen des rayons X, la position des projectiles dans le crâne. Note de MM. Remy et Contremoulins.

— Remarques sur cette communication par M. Marey.

— M. Luce adresse une photographie d'étoiles filantes, obtenues à Varsovie dans la nuit du 2 novembre ancien style.

Séance du 29 novembre. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. Note de M. Moissan.

En faisant réagir le carbure de calcium sur les oxydes métalliques, l'auteur a pu obtenir avec les métaux donnant des carbures, les combinaisons carburées de ces derniers et le métal avec ceux qui ne sont pas susceptibles de produire un carbure. Tels sont le plomb, le bismuth, l'étain.

— Infection typhique expérimentale, produite par l'introduction de culture virulente dans une anse de Thirg. Note de MM. Lépine et Lyonnet.

— M. Ditte est nommé au second tour membre de la section de chimie en remplacement de M. Schutzenberg, comme nous l'avons expliqué dans le Compte Rendu de la séance du 15 novembre.

— Rapport sur un mémoire de M. Le Roy intitulé « Sur l'intégration des équations de la chaleur », par M. Poincaré.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats pour la chaire de Physique végétale laissée vacante par suite du décès de M. Georges Ville.

— M. le Préfet de la Seine informe l'Académie que le conseil municipal vient d'autoriser l'érection du monument à la mémoire de Lavoisier sur la place de la Madeleine.

— M. le Sécrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance 1° les Comptes rendus du deuxième Congrès international de Chimie appliquée, 2° un ouvrage de M. Delebecque intitulé « Les Lacs Français ».

— Observations de la nouvelle Planète Villiger (1897 novembre 19) faites à l'observatoire d'Alger (équatorial coudé de 0,318 m.) Note de MM. Rambaud et Sy.

— Sur deux occultations des Pléiades par la Lune. Note de M. Lagrula.

— Emploi de la méthode des moindres carrés pour révéler la présence d'erreurs systématiques. Note de M. Yean Mascart.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner $0^{m},16$) pendant le troisième trimestre 1897. Note de M. J. Guillaume.

— Influence de l'altitude et de la chaleur sur la décomposition de l'acide oxalique par la lumière solaire. Note de M. Vallot et de Mlle Vallot.

L'actinisme chimique augmente avec l'altitude et beaucoup plus rapidement que ne le fait prévoir la variation dans la radiation calorifique.

— Sur le théorème fondamental de la géométrie projective. Note de M. Zeuthen.

— Sur l'équation aux périodes. Note de M. Stouff.

— Sur les fonctions besséliennes S^n (x) et O^n (x). Note de M. L. Crelier.

— Sur les potentiels explosifs, statique et dynamique. Note de M. Swyngedauw, réponse à M. Jaumann.

— Procédé simple pour constater le changement de période de la lumière du sodium dans un champ magnétique. Note de M. Cotton.

— Recherches osmotiques sur les solutions très étendues de sucre de canne. Note de M. Ponsot.

Conclusions : 1°) Pour les solutions très étendues, le coefficient i de la relation de Van t'Hoff est égal à l'unité, de même que pour les solutions concentrées, 2°) On doit rejeter l'hypothèse de la dissociation du sucre dans ses solutions aqueuses étendues. 3°) La seule mesure osmotique faite à 0°,8 donne $i = 1{,}011$. Or, on a trouvé 18,77 pour abaissement moléculaire limité du sucre. En calculant au moyen d'une relation bien connue, ce qu'on appelle la constante cryoscopique de l'eau ($i = 1$), on a obtenu 18,696 d'où $i = 1{,}004$.

— Sur les isocyanurates alcooliques et la formule de constitution de l'acide cyanurique. Note de M. Lemoult.

Si on compare les chaleurs de combustion à pression constante des éthers, triméthyl et triéthylcyanurique ; on trouve entre elles une différence de 464,5 cal. ou 154,8 × 3. Or, le nombre 154,8 se confond avec la moyenne de ceux que l'on trouve quand on compare les chaleurs de combustion de deux homologues réguliers, c'est-à-dire homologues par l'introduction d'un CH^3 lié au carbone, les deux éthers étudiés sont donc des homologues réguliers.

La comparaison de la chaleur de combustion de l'isocyanurate triméthylique avec celle de l'acide cyanurique, donne 483,8 cal. (703,8 cal. — 220 cal.) dont le tiers est 161,3 cal.

Ce dernier nombre dépasse notablement, et bien au-delà des erreurs d'expériences le nombre 157, maximum de l'augmentation de la chaleur de combustion entre deux homologues consécutifs ; les trois groupes CH^3 ne sont donc certainement pas liés aux atomes de carbone de l'acide cyanurique. Ce même nombre 161,3 se rapproche, au contraire, très sensiblement du nombre 163-164 cal. relatif aux substitutions méthylées à l'azote ; c'est donc là un argument très sérieux en faveur de l'existence de ces substi-

tutions dans l'isocyanurate triméthylique. La formule de constitution de l'acide cyanurique serait donc celle d'un tricarbimide symétrique capable de supporter des substitutions, seulement par ses atomes d'azote.

```
              H
              Az — C = O
             /         \
    O = C             Az — H
             \         /
              Az — C
              |      ||
              H      O
```

— Quinones et hydroquinones. Note de M. Valeur.

La différence entre les chaleurs de formation d'une quinone et du phénol correspondant (les premiers termes exceptés) paraît être un nombre sensiblement constant, 6 cal. environ.

La transformation du quinone en hydroquinone est donnée par le tableau suivant :

Quinone ordinaire	$+ H^2 =$	Hydroquinone	+ 40 cal. 3
Toluquinone	$+ H^2 =$	Hydrotoluquinone	+ 37 4
Thymoquinone	$+ H^2 =$	Hydrothymoquinone	+ 35

— Sur la transformation de la sorbite en sorbose par le *mycoderma vini*. Note de M. Matrot.

Le *mycoderma vini* transforme la sorbite en sorbose, cependant suivant la nature des liquides sur lesquels il est cultivé, et aussi suivant la température, le *mycoderma vini* prend des formes variées et produit des réactions différentes suivant la variété que l'on emploie.

— Sur les feuillets germinatifs des coléoptères. Note de M. Lecaillon.

— Sur le Rouget da l'homme. Note de M Brucker.

— Sur la culture du Nostoc punctiforme en présence du glucose. Note de M. Bouilhac.

Le nostoc punctiforme fabrique de la matière organique à l'aide de l'acide carbonique aérien et de l'azote libre, lorsqu'il est ensemencé dans une solution nutritive additionnée de microbes fixateurs d'azote, mais à la condition d'être régulièrement éclairé. Il cesse de végéter aussitôt que dans ces conditions, il est privé de radiations lumineuses suffisamment intenses. Malgré une lumière insuffisante, il pourra encore végéter s'il trouve dans la solution minérale une matière organique telle que la glucose. Soustrait à l'influence des radiations lumineuses, il fabrique encore de la matière verte.

— Sur la caractéristique d'excitation des nerfs et des muscles. Note de M. Weiss.

— Études des sons de la parole par le phonographe. Note de MM. Marichelle et Hémardinquer.

— Sur l'absorption des matières organiques par les racines. Note de M. Laurent.

— Les époques favorables dans le traitement du black-rot. Note de M. Prunet.

Un traitement fait immédiatement après une invasion agit contre l'invasion suivante. Le maximum d'effet a été obtenu en traitant de deux à cinq jours après la période aiguë de l'invasion, soit cinq à huit jours après l'apparition des premières taches.

— Sur la construction rationnelle des moulins à meules métalliques. Note de M. Schweitzer.

— Sur l'analyse des silicates. Note de M. Leclere.

Le silicate porphyrisé est mélangé avec l'oxyde de plomb. La proportion convenable pour l'attaque d'une argile réfractaire est de trois fois le poids du minéral. La présence des alcalis permet de réduire au besoin cette proportion. On emploie une capsule de 40 millimètres pesant 4 grammes et munie d'un couvercle.

La fusion dans un moufle à la température du rouge orangé, dure environ une demi-heure. On peut la prolonger au besoin en ajoutant de l'oxyde de plomb, si le silicate n'a pas été réduit en poudre très fine On obtient un émail liquide qui se solidifie en se détachant du platine si l'on refroidit brusquement le fond de la capsule munie de son couvercle pour obvier aux pertes par décrépitation.

L'émail se décompose complètement dans un mélange, d'au moins dix fois son poids, formé par parties égales d'acide nitrique ordinaire et d'acide nitrique fumant. L'attaque s'effectue à froid. ou mieux vers 40°. Elle dure une heure si on a pulvérisé l'émail, elle se prolonge au contraire si l'on opère sur des fragments de fortes dimensions, elle peut durer dans ce cas deux ou trois jours. Elle se termine toujours complètement et laisse un résidu composé de nitrate de plomb et de silice hydratée complètement insoluble.

Il ne reste plus qu'à étendre avec de l'eau bouillante qui dissout le nitrate de plomb, et à recueillir la silice sur un filtre. On s'assure de la fin du lavage en approchant une baguette trempée dans du sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on pèse la silice après une calcination qui doit être faite à température élevée. La matière calcinée est hygroscopique,

L'hydrate insoluble obtenu par cette méthode, retient environ 10 % d'eau lorsqu'on le sèche vers 100°. Pour doser les bases, on évapore pour chasser l'acide nitrique en excès, on additionne d'alcool puis on précipite le plomb par HCl, on le sépare et dans la liqueur on dose les bases par les méthodes de Sainte-Claire Deville et de M. Schlœsing.

On prépare l'oxyde de plomb pur de la manière suivante : Dans une dissolution à 15 % d'azotate de plomb pur du commerce, on verse une solution saturée d'acide oxalique renfermant environ 30 % d'acide nitrique. Il se forme immédiatement un précipité très dense d'oxalo-nitrate de plomb. Les impuretés restent dans la liqueur acide. On sépare le précipité, on le sèche à l'étuve et on le calcine au-dessous du rouge sombre dans une capsule de porcelaine. On en prélève le quart environ qu'on imbibe d'acide nitrique et qu'on mélange à la matière pulvérulente. En continuant la calcination, on obtient un minium en poudre très fine qui constitue le réactif convenable pour l'attaque des silicates.

— Sur quelques circonstances particulières qui paraissent avoir accompagné la chute d'une météorite le 9 avril 1891 à Indark en Transcaucasie. Note de M. Stanislas Meunier

— Sur la contamination de la source de Sauve (Gard). Note de M. Martel.

— M. Garrigou adresse deux radiographies du thorax.

— M. Piéplu adresse une : « Théorie des tremblements de terre et des volcans.

M. Blaire adresse une étude sur l'énergie de la matière.

M. Vial adresse un complément à sa communication précédente sur la dissymétrie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 13 octobre 1897.

Au début de la séance, M. Albert Scheurer adresse un appel aux membres du comité, les priant de présenter quelques travaux dans le cours de cette année.

M. Freyss rend compte de l'examen qu'il a fait du pli n° 472 (procès-verbal de la séance du 8 septembre 1897), dans lequel M. Kopp, de Strasbourg, déclare, à la date du 25 juillet 1886, avoir reconnu, par l'effet du hasard, des propriétés très antipyrétiques à l'acétanilide, l'acétoluide et l'acétnaphtalide, ainsi que l'abaissement considérable de température que produisent ces corps sur l'organisme humain, et se réserve la priorité de cette remarque. Les recherches chronologiques faites par le rapporteur, dans la littérature très volumineuse publiée à ce sujet, ont démontré que les premières études sur l'action thérapeutique des amines aromatiques acétylées, en particulier de l'acétanilide, ont été faites en été 1886 par MM Cahn et Hepp et publiées par eux à cette époque (*Centralblatt für klinische Medicin*, n° 33, 1886). Suivant les renseignements donnés par M. le Dr Hepp, c'est à la suite de la constatation fortuite, due à M. Kopp, déposée dans le pli du 7 août 1886, que l'acétanilide et des dérivés analogues ont été étudiés au point de vue médical. La priorité de la remarque semble donc revenir à M. Kopp.

M. Jules Garçon a bien voulu se livrer à quelques recherches sur ce sujet, à la bibliothèque de l'école de médecine de Paris ; il en résulte que la première publication sur les propriétés antipyrétiques de l'acétanilide est de MM. Cahn et Hepp et date de 1886. Il nous signale, en outre, une thèse de M. Weill : *Contribution à l'étude physiologique et thérapeutique de l'acétanilide*, Paris, 17 janvier 1887, dans laquelle se trouve le passage suivant :

« L'acétanilide (antifébrine) est connue depuis fort longtemps en chimie. . . . . , .

« C'est aux docteurs A. Cahn et P. Hepp, assistants de la clinique de Kussmaul, à Strasbourg, que revient le mérite d'avoir les premiers étudié l'action thérapeutique de cette substance et d'avoir fait la première publication sur son action antithermique. . . . . »

M. le secrétaire donne connaissance de plusieurs plis cachetés.

Le pli n° 979, déposé le 17 mai 1897 par M. P. Dosne, à Aglié (Italie), ouvert sur sa demande le 30 juin 1897, traite de l'obtention d'un fond puce avec enlevages colorés. A cet effet, l'auteur prépare le tissu en β-naphtol et aminonaphtol, développe en paranitraniline diazotée et vire au cuivre ; les enluminages sont obtenus par l'*azorongeant* des Farbw. de Hœchst additionné de colorants basiques. L'examen de ce pli est renvoyé à M. Henri Schmid.

Le pli n° 487, déposé le 15 décembre 1886 par M. J.-R. Geigy, ouvert en séance le 29 septembre 1897, contient un procédé de préparation de colorants violets et bleus, dénommés gentianines. Les nuances rouges-bleues sont obtenues par oxydation d'un mélange de paraaminodiméthylaniline et de paraphénylène ou toluylènediamine en présence d'hydrogène sulfuré et en solution acide ; le remplacement de la paraaminodiméthylaniline par la diéthylaniline, l'éthylméthylaniline, la diméthylorthotoluidine, la méthyléthylorthotoluidine donne lieu, dans les mêmes conditions, à la formation de colorants violets, allant jusqu'au bleu.

Le pli n° 488, déposé le 12 janvier 1857 par M. J.-R. Geigy, ouvert en séance du 29 septembre 1897, traite de l'action du sulfure de carbone sur la diméthylaniline ; ces deux corps ne réagissent qu'en présence d'agents condensateurs, tels qu'un sel métallique, par exemple le chlorure de zinc, en donnant lieu à différents produits de condensation ; toutefois, la formation en vase ouvert en est très lente et incomplète, en vase clos elle devient quantitative, même au dessous de 100 degrés. Il se forme successivement de l'acide diméthylaminothiobenzoïque de la tétraméthyldiaminodiphénylthiocétone de l'hexaméthylparaleucaniline et de la tétraméthylthioaniline. La production de chacun de ces dérivés dépend de la durée de réaction et de la température ; en réglant convenablement ces deux facteurs, on arrive à obtenir l'un ou l'autre de ces corps comme produit principal. M. J. Weinmann, l'auteur de ce travail, donne, pour chaque cas, les détails nécessaires. La tétraméthyldiaminodiphénylthiocétone, chauffée sous pression avec de l'ammoniaque alcoolique, donne de l'auramine, tandis qu'avec un mélange d'ammoniaque aqueux et d'alcool elle se transforme quantitativement, à 140°, en tétraméthyldiaminobenzophénone.

Le pli n° 519, déposé le 12 mai 1887 par M. J.-R. Geigy, ouvert en séance du 29 septembre 1897, traite d'un substitut d'orseille, obtenu par copulation du paranitrodiazobenzène avec l'acide *a*-naphtylaminedisulfonique de Dahl.

---

(1) Exactement comme l'acide arsénieux et tous les poisons. Aussi depuis longtemps les médecins ont renoncé à ces produits dangereux qui amènent la déglobulisation du sang, et sont difficilement éliminés de l'économie.

Le pli n° 509, déposé le 12 mai 1887 par M. J.-R. Geigy, ouvert en séance du 29 septembre 1897, décrit la préparation de colorants rouges obtenus par copulation du tétrazo-diphényl ou ditolyl avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique de Dahl.

Les plis n°s 487, 488, 509 et 510 sont renvoyés à l'examen de MM. Nœlting et Freyss ; mais on s'adressera, au préalable, à M. J.-R. Geigy pour lui demander son avis sur leur publication.

Pli n° 477, déposé le 19 août 1886 par M. Aug. Collin, à Bâle, ouvert en séance le 29 septembre 1897. L'auteur a fait réagir la nitrosodiméthylaniline en solution dans l'alcool méthylique sur l'acide gallamique, les éthers de l'acide gallique, l'acide digallique, l'acide α-carbonaphtalique et les éthers de l'acide tannique ; ces réactions s'effectuent au réfrigérant à reflux et donnent naissance à des colorants violets ou bleus. — Renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Le pli n° 505, déposé le 4 avril 1887 par M. Conrad Kerez, à Mulhouse, ouvert en séance du 29 septembre 1897, contient la constatation très imparfaite et superficielle d'un produit de réaction entre une molécule de trichlorure de benzyle et deux molécules d'aniline. — Le dépôt aux archives est prononcé.

Dans le pli n° 506, déposé le 8 avril 1887, ouvert en séance le 29 septembre 1897, M. Aug. Endler, à Hilden, recommande l'addition d'une infusion de malt aux couleurs épaissies à l'amidon, dans le but d'amollir l'épaississant, la diastase intervertissant l'amidon pendant le séchage derrière le rouleau.

M. Jeanmaire fait remarquer que les couleurs obtenues de cette manière manquent de vivacité ; le principe de ce procédé étant déjà connu de longue date, la note ne semble offrir aucun intérêt nouveau ; toutefois, avant de décider le classement de cette note aux archives, le comité prie M. Romann de vouloir l'examiner.

Dans le pli n° 507 (même date de dépôt et d'ouverture), M. Endler préconise l'emploi d'oxalate d'alumine, pour éviter l'effet du fer dans les couleurs d'impression. Un membre fait observer que l'oxalate d'étain est, de longue date, d'un usage courant pour la protection du rose. Le fait de la simple substitution de l'oxalate d'alumine à celui d'étain semble n'offrir aucun intérêt nouveau. M. Cam. Schœn est chargé de présenter un rapport sur ce sujet.

Dans le pli n° 987, déposé le 30 juin 1887, ouvert en séance le 29 septembre 1897, M. Brandenberger, à Kuttenberg (Bohême), décrit un enlevage à la paranitraniline sur fond bleu d'alizarine, indigo ou autre colorant bleu, se détruisant par l'oxydation. Le principe en est le suivant : on plaque le tissu teint en β-naphtol alcalin, imprime une couleur contenant le diazo de la paranitraniline et l'oxydant au ferricyanure et chlorate de soude, puis on vaporise et passe en acide très dilué.

Indépendamment de ce pli, M. Grandmougin présente la note suivante sur un « Enlevage rouge de paranitraniline avec blanc sur bleu cuvé ».

A propos de l'article rouge para, rongé sur bleu cuvé, il est peut-être intéressant de noter, que l'on peut aussi faire cet article par vaporisage avec l'enlevage au chlorate et prussiate sur bleu cuvé préparé en naphtolate de soude. On obtient, d'après ce procédé, un bon blanc à côté d'un rouge passable ; de plus, la fibre n'est pas attaquée. Sans être absolument nouveau, ce procédé méritait d'être signalé à ceux qui s'intéressent à cette fabrication.

L'examen du pli de M. Brandenberger est renvoyé à M. Grandmougin.

Dans un brevet américain, Mad. Ellen Jane Fischer, de Philadelphie, décrit un procédé pour polir le marbre, qui consiste à le plonger quelques minutes dans de l'acide chlorhydrique dilué, et désirerait obtenir une mention. Le comité estime qu'il ne peut accorder à cette invention d'autre mention que celle au procès-verbal de la séance.

M. Brüstlein recommande, dans une note adressée à la Société, l'emploi de camphre et de naphtaline pour augmenter le pouvoir éclairant du pétrole ; cette recette, connue d'ancienne date, sera classée aux archives.

M. Henri Schmid présente des échantillons de fabrication parfaite de l'article enlevages de couleurs à l'azorongeant associés au noir d'aniline sur rouge de paranitraniline.

La Société *Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie* demande l'échange de ses publications, notamment du journal *Die chemische Industrie*, avec celles de la Société industrielle. Quoique la Société soit déjà en échange avec l'administration de ce journal, le comité décide d'accepter l'offre du *Verein*.

La rédaction du journal *The colorists and dyers Year Bock*, journal destiné à paraître très prochainement, demande l'échange avec le Bulletin. — Le comité désire prendre connaissance des premiers fascicules du journal avant de pouvoir se prononcer à ce sujet.

Il arrive quelquefois que l'Office des brevets allemands accorde des patentes pour des fabrications déjà connues et pratiquées dans certaines fabriques ; afin de prévenir ces cas, qui peuvent porter préjudice à l'industrie de l'impression et de la teinture, le comité décide, sur la proposition de plusieurs membres, d'examiner, à chaque séance, la liste des brevets annoncés concernant l'impression et la teinture.

Séance du 10 novembre 1897.

M. Weiss, présidant en l'absence de M. Albert Scheurer, fait part au comité de la mort de M. Eugène Dollfus, qui a été l'un des membres les plus assidus du comité de chimie, jusqu'au jour où l'état de sa santé ne lui a plus permis d'assister aux séances.

M. Eugène Dollfus, à qui nous devons un grand nombre de travaux, a vécu entouré de la sympathie et de l'estime de tous ses collègues. Il n'en est aucun qui n'ait éprouvé une impression douloureuse à la nouvelle de ce deuil, et c'est au nom du comité tout entier que M. Weiss adresse à la famille de M. Eugène Dollfus l'expression de tous les regrets de ses anciens collègues.

Le président lève la séance en signe de deuil.

Séance du 17 novembre 1897.

La lecture du procès-verbal de la dernière séance donne lieu à une rectification concernant le pli cacheté n° 488, déposé, non le 12 janvier 1857, mais le 12 janvier 1887. M. Freyss revient sur la question de priorité de la constatation de l'action antipyrétique de l'acétanilide, et annonce qu'il présentera prochainement, au nom de M. le Dr Hepp, une note sur ce sujet.

M. Albert Scheurer, en considération des grands services industriels rendus par M. Horace Kœchlin à tout un groupe d'industries de notre pays, propose au comité de demander à la Société industrielle, en sa faveur, une grande médaille d'honneur et un prix exceptionnel dont le conseil d'administration voudra bien déterminer l'importance.

Le comité se rallie chaleureusement à cette proposition ; le vote est unanime. Il nomme ensuite une commission composée de MM. Albert Scheurer, Feer, Henri Schmid, Cam. Schœn et Weiss, pour établir un rapport circonstancié à l'appui de cette demande.

M. E. Grandmougin présente un travail de MM. Bloch et E. Zeidler, de Guntramsdorf, contenant des données très précises sur un procédé d'enlevage de blanc et rouge-paranitraniline sur indigo cuvé clair et foncé. Le principe de cette fabrication est le même que celui qui est signalé dans le pli cacheté de M. Brandenberger et dans la note de M. Grandmougin (séance du 10 octobre 1897). Le comité renvoie le mémoire de MM. Bloch et Zeidler à l'examen de M. Grandmougin.

M. Henri Schmid rend compte, dans un rapport, de l'examen qu'il a fait du pli cacheté de M. P. Dosne (séance du 13 octobre 1897). L'article de M. Dosne constitue le premier puce azoïque enluminé par enlevage direct et offre, sous ce rapport, un intérêt indéniable. — Le comité demande l'impression du pli cacheté de M. Dosne, suivi de la note du rapporteur.

M. Henri Schmid présente ensuite une note sur la fabrication très simple d'un nouveau puce azoïque. On part du rouge de paranitraniline terminé qu'on foularde en noir d'aniline vapeur au prussiate coupé convenablement et on passe au petit vaporisage Mather-Platt ; on obtient ainsi des nuances puce, bistre, brun, etc., très corsées, vives et intenses, résultant de la superposition d'un noir d'aniline avec la plus solide des couleurs azoïques insolubles. Ce genre permet également des enluminages par enlevage direct ; à cet effet, il suffit d'imprimer, sur le rouge de para plaqué en noir vapeur au prussiate, le blanc et les autres couleurs à l'*azorongeant* et de vaporiser quelques minutes. En imprimant à côté du blanc une couleur à l'acétate de soude, on obtient directement un enluminage rouge sur le fond mixte. Les échantillons présentés par l'auteur démontrent la perfection qu'il est possible d'atteindre dans cette fabrication.

Le comité remercie M. Henri Schmid de cette communication et en demande l'impression au Bulletin.

M. Camille Schœn soumet l'analyse qu'il a faite du pli cacheté de M. Endler, sur l'emploi de l'oxalate d'alumine pour la protection du rose. Les essais du rapporteur confirment l'opinion exprimée dans la dernière séance, que l'emploi de l'oxalate d'alumine ne présente aucun avantage sur celui de l'oxalate d'étain, utilisé de longue date en impression. — Le comité décide de classer cette note aux archives.

M. Freyss indique un moyen très simple de reconnaître l'acide libre dans les sels minéraux, dits sels acides, tels que le sulfate d'alumine, le tétrachlorure d'étain, le sulfate de cuivre, etc.

La solution de ces sels fait virer la coloration du papier imprégné de Congo en violet peu intense, ou n'altère que très peu la teinte rouge ; le bleu franc produit par les acides minéraux libres est facile à distinguer de ces nuances intermédiaires.

M. Wild fait observer que l'orangé de méthyle, utilisé pour la détermination de l'acidité libre dans le sulfate d'alumine, ne permet cette détermination que dans des solutions incolores ; cet inconvénient disparaîtra par l'emploi du Congo.

# LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 674 FÉVRIER Année 1898

NOTICE SUR A. JOLY

Par **M. D. Gernez.**

Eugène-Alexandre Joly est né à Paris le 15 août 1845 ; il fit toute ses études à Sainte-Barbe et entra à l'Ecole normale en 1867.

Dès sa sortie de l'école, en novembre 1871, il eut la joie d'être attaché au laboratoire de H. Sainte-Claire Deville en qualité d'agrégé préparateur. Comme tant d'autres, il avait été attiré par le génie du maître, séduit par l'affection sincère qu'il témoignait à tous ses élèves, et, touché d'une étincelle du feu sacré, il n'aspirait qu'à l'honneur de se montrer digne de lui. Il eut bientôt l'occasion de donner une mesure de sa valeur.

Les composés du niobium et du tantale avaient longtemps exercé la sagacité de savants illustres. L'un des plus célèbres, Henri Rose, avait signalé les particularités singulières qu'il avait observées en étudiant certains de ces corps et qu'il avait été impuissant à expliquer. De Marignac, dans un travail magistral sur les fluosels de ces deux métaux, avait illuminé d'un jour nouveau cette question et, peu de temps après, H. Sainte-Claire Deville, la reprenant sous un point de vue tout différent, après avoir préparé et purifié un certain nombre de ces corps, déterminait avec M. L. Troost la densité de vapeur des chlorures et oxychlorures de niobium et de tantale et confirmait pleinement les conclusions formulées par De Marignac.

A. Joly s'engagea résolument dans l'étude difficile de ces composés, utilisa ceux que H. Sainte-Claire Deville avait purifiés pour en préparer de nouveaux, et, modifiant les moyens d'investigation employés avant lui, fut assez habile et heureux pour préparer un groupe intéressant de composés, les fluoxytantalates qui avaient échappé à la perspicacité de De Marignac Au cours de ce travail il ajouta de nouveaux faits à ceux qui prouvaient la non existence de l'ilménium.

Il fit connaître aussi, ou précisa la composition des azotures de niobium et de tantale qu'il préparait par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de ces métaux, et, à cette occasion, aborda l'étude des cristaux connus sous le nom de cubes de titane des hauts fournaux. De ces recherches est résultée la connaissance d'un fait important : c'est que le carbone peut déplacer l'azote de ces azotures lorsqu'on opère à des températures suffisamment élevées, et produire des carbures métalliques, composés regardés il y a vingt ans comme très rares, et dont les travaux de M. Maquenne et de M. Moissan ont mis en relief les propriétés très intéressantes et la grande diversité.

Le travail de A. Joly sur le *bore* mit en lumière son habileté expérimentale et la netteté de ses vues. On sait que, dans leurs premiers travaux sur le bore, H. Sainte-Claire Deville et Wöhler obtinrent, en chauffant fortement un mélange d'anhydride borique et d'aluminium, des produits variés qu'ils désignèrent d'abord : l'un, formé de paillettes hexagonales, sous le nom de bore graphitoïde ; l'autre, composé de cristaux quadratiques plus ou moins colorés et très durs, sous le nom de bore adamantin. Avant que leurs expériences aient pu être répétées par d'autres chimistes, ils en contrôlèrent l'exactitude en analysant avec le plus grand soin les produits ; ils reconnurent que ni l'une ni l'autre des deux matières n'était du bore pur. L'une était du borure d'aluminium facile à obtenir presque seul si l'on opère à température relativement basse ; l'autre, un composé contenant à la fois de l'aluminium, du carbone et du bore. Les deux amis, comme on peut le lire dans les lettres qu'ils échangeaient alors, se félicitaient d'avoir rectifié eux-mêmes leur manière de voir initiale avant que l'erreur fut signalée par d'autres. Ils avaient donc établi, dès 1857, que le produit qu'ils avaient nommé bore adamantin, assez dur pour polir le diamant, contenait, en plus du bore, du carbone et de l'aluminium. Hampe reprit l'étude des composés obtenus

par l'action de l'aluminium sur l'anhydride borique ; il analysa des lamelles de borure d'aluminium et des cristaux quadratiques contenant à la fois du bore, de l'aluminium et du carbone, qui n'avaient pas les propriétés utilisables pour le polissage des pierres dures constatées par H. Sainte Claire Deville et Wöhler. A. Joly réussit à éclaircir la question : il reconnut que les produits analysés par Hampe étaient dissous par l'acide azotique. Quel était donc le corps si dur avec lequel on avait réussi à polir le diamant ? Pour le rechercher, il se plaça dans des conditions que Hampe n'avait pas réalisées, mais qui étaient celles où avaient opéré H. Sainte-Claire Deville et Wöhler. Il chauffa le mélange d'anhydride borique et d'aluminium dans un creuset de charbon enveloppé de deux creusets de plombagine, aux plus hautes températures qu'on peut atteindre par la combustion du charbon de cornue activée par le vent d'une machine soufflante. Après cinq heures de chauffe, il obtenait des produits ayant mêmes propriétés que celles qu'avaient signalées H. Sainte-Claire Deville et Wöhler. Il en sépara par l'ocide nitrique bouillant les variétés solubles, et obtint comme résidu un carbure de bore CB^6 de densité 2,542 et d'une grande dureté. Il soumit au même réactif les produits obtenus par H. Sainte-Claire Deville et qui se trouvaient dans la collection du laboratoire de l'École normale ; il obtint ces mêmes cristaux de carbure de bore, très durs mais facilement clivables. Ce carbure, en combinaison avec les borures d'aluminium, donne des cristaux quadratiques jaunes transparents, qu'on a recherchés quelque temps comme bore adamantin. Ainsi se trouvait résolue par A. Joly, dans le laboratoire même de H. Sainte-Claire Deville, une question complexe et délicate dont cet illustre maître avait deviné la solution lorsqu'il disait que le carbone communique au bore sa dureté.

Pendant qu'il élucidait cette question, A. Joly commençait sur les acides du phosphore et de l'arsenic et sur leurs sels des recherches qui l'ont occupé pendant six années. Guidé par l'emploi d'un indicateur de saturation dont il fit un excellent usage, le méthylorange, utilisé seul ou conjointement avec la phtaléine du phénol, il aborda, sur le conseil de M. Berthelot, une étude complète des réactions chimiques auxquelles donnent lieu les sels alcalins, alcalino-terreux et métalliques des acides ortho et pyrophosphoriques, de l'acide hypophosphorique et de l'acide arsénique qu'il avait préparés lui-même et dont il avait contrôlé la pureté par l'analyse. Les transformations que subissent, au conctact de l'eau, un grand nombre de ces corps, les variations de chaleur qui accompagnent la formation des sels doubles et la séparation des sels insolubles avaient été suivies dans le calorimètre, et mesurées dans leurs moindres détails. Pour coordonner toutes ces études thermiques, A. Joly comptait sur des loisirs que les nécessités de l'existence ne lui ont pas laissés, et le fruit de tant de labeur se trouve malheureusement stérilisé. Il ne reste de ce qui devait être un magnifique travail d'ensemble que les découvertes de détail qu'il fit connaître au fur et à mesure qu'elles se produisaient, et elles constituent des progrès importants dans toutes les questions qu'il a abordées. Outre l'acide hypophosphorique normal, il fit connaître un hydrate cristallisé $P^2O^6H^4 + H^2O$ et donna les moyens les plus faciles et les plus sûrs d'obtenir tous les composés de cet acide. Dans ses recherches sur les acides orthophosphorique et arsénique, il trouva un nouvel hydrate $2PO^4H^3 + H^2O$ distinct de l'hydrate normal et isomorphe avec l'hydrate d'acide arsénique de même composition, prépara un hydrate nouveau de ce dernier acide $2As^2O^5,3H^2O$ et montra que les deux acides orthophosphorique et arsénique nouveaux ne sont pas isomorphes ; de plus, il signala l'existence de combinaisons cristallisées entre les acides arsénieux et arsénique, plusieurs phosphates et arséniates monosodiques qu'il a étudiés avec M. Dufet. Il convient de mentionner aussi une étude intéressante des conditions dans lesquelles il est nécessaire de se placer pour obtenir à volonté les divers orthophosphates et arséniates argentiques.

Une question qui exerça davantage encore sa sagacité est la recherche et la détermination des conditions dans lesquelles se produisent les transformations des orthophosphates alcalino-terreux monométalliques en dimétalliques au contact de l'eau et des transformations de ces derniers en orthophosphates trimétalliques et *vice versa*. Avec la collaboration de son ami, M. Sorel, il mit en évidence les conditions de dilution et de température qui correspondent à un état déterminé des corps en présence, et le degré de dissociation du composé primitif. Il a soumis aux mêmes procédés d'investigation les phénomènes de décomposition entre les phosphates et arséniates alcalins au contact des dissolutions métalliques, en a suivi les diverses phases à l'aide de réactifs colorés convenables et surtout par une série de déterminations calorimétriques ; il les a traduits en énoncés simples, susceptibles d'éclairer les faits complexes qui se présentent dans l'examen industriel des superphosphates : les chimistes agronomes ont largement profité de ces recherches.

A l'époque où A. Joly les terminait, H. Debray qui, pendant trente ans avait collaboré avec H. Sainte-Claire Deville dans les expériences poursuivies au laboratoire de l'Ecole normale sur les métaux de la *mine de platine*, avait projeté de faire une révision de leurs principaux composés. Il s'associa, pour effectuer ce travail, A. Joly qui, depuis trois ans, avait succédé à M. P. Hautefeuille dans les fonctions de sous-directeur du laboratoire de l'Ecole normale. Ce fut pour A. Joly comme un champ nouveau ouvert à son activité. H. Debray et A. Joly prirent pour point de départ le remarquable travail de H. Sainte-Claire Deville sur le peroxyde de ruthénium (acide hyperruthénique), formé de magnifiques cristaux d'un jaune orangé, qui fond à 26°,5, se décompose lentement

à la température ordinaire au contact d'une trace d'eau et qu'il faut laisser dans l'obscurité complète, sinon il se détruit partiellement avec formation d'un dépôt noir. Ils reconnurent que ce composé volatil, qui se détruit avec explosion à 107°, peut cependant se produire par l'union de ses éléments à 1000° lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène sur le métal, réaction dont les expériences de H. Deville et Debray, de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte avaient déjà donné des exemples. Ils montrèrent aussi que le bioxyde de ruthénium, RuO^2, obtenu aux températures élevées, est un corps dissociable, dont la volatilisation apparente est due à la formation et à la décomposition successives du peroxyde.

En se plaçant dans des conditions analogues à celles que l'on réalise dans la préparation des manganates, on obtient avec le ruthénium un composé, assimilé sans preuve, par Claus, à un manganate, H. Debray et A. Joly montrèrent l'exactitude de cette induction en analysant le produit, puis en réalisant le passage de ce sel à l'heptaruthéniate de potassium et la transformation inverse, réactions qui caractérisent le caméléon minéral. Ce travail fut interrompu par la mort prématurée de H. Debray. Appelé à remplacer son vénéré maître dans la direction du laboratoire de recherches de l'École normale, A. Joly tint à honneur de continuer la révision commencée sous sa direction. Il apporta tous ses soins et donna tous ses instants à cet important travail, et la mort est venue le surprendre avant qu'il ait pu y mettre la dernière main

Il compléta les recherches sur le ruthénium en faisant connaître un acide intermédiaire entre l'acide ruthénieux et l'acide ruthénique, ainsi que les sels qu'on peut en obtenir. Un examen attentif des corps que l'on prenait pour des chlororuthéniates des métaux alcalins, potassium, ammonium, rubidium, cæsium, sodium, conduisit aux importants résultats suivants : 1° ces composés contiennent de l'azote avec de l'oxygène, et ne sont autre chose que des dérivés nitrosés de formules telles que $RuAzOCl^3\ 2KCl$; 2° le corps décrit sous le nom de chlorhydrate de sesquichlorure est de même un composé nitrosé de formule $Ru.\ AzOCl^4 + 5H^2O$ auxquels correspondent des bromures et iodures analogues : 3° ce corps inaltérable à froid au contact des alcalis fixes se décompose à la température d'ébullition du liquide en laissant déposer l'hydrate de ruthénium nitrosé, $Ru.\ AzO.\ (OH)^3$ ayant, comme les corps précédents, une grande stabilité.

Poursuivant ses recherches dans cette voie féconde, il mit en évidence la formation de deux espèces de combinaisons nitrosées ammoniacales, très nettement cristallisées pour la plupart, dont il établit la composition en suivant attentivement les réactions intermédiaires entre le corps initial et le produit final obtenu, et qu'il représenta par les formules suivantes : l'une des séries est $Ru.\ AzO.\ OHX^2(AzH^3)^4$, l'autre est $Ru,\ AzOX^3(AzH^3)^4$, où X représente Cl, Br, I, $AzO^3\cdot SO^4)^1/_2$.

A ces faits importants il ajouta une étude soignée du sesquichlorure et de l'oxychlorure : il établit que le bichlorure n'existe pas, et, en chauffant à 60° le sesquichlorure dans la solution aqueuse d'ammoniaque, il obtint un oxychlorure ammoniacal de propriétés singulières et inattendues. Ce composé, de formule $Ru^2(OH)^2Cl^4(AzH^3)^7.\ 4H^2O$, a une solution aqueuse rouge, et, s'il y a un excès d'ammoniaque, rouge violacé ; son pouvoir colorant est comparable à celui des matières colorantes dérivées de la houille ; $\frac{1}{1\,000\,000}$ dans une solution suffit pour la colorer en rose, et il se fixe directement sur la soie à laquelle il communique des teintes variant du rose au brun et très riches de ton. Inaltérable à l'air sec, même à la lumière, il noircit au contact de l'eau qui le transforme en hydrate de sesquioxyde. Ces propriétés ont été mises à profit dans les recherches micrographiques comme caractéristiques de certains tissus.

Avec M. Vèzes son élève, il reconnut que les sels doubles obtenus lorsqu'on dissout les sesquichlorures des métaux du platine dans les solutions des azotites alcalins, présentent des différences de solubilité qui permettent d effectuer la séparation de quelques-uns de ces métaux et de les débarrasser de tout mélange avec les métaux communs. Plus tard, avec M. Leidié, il utilisa cette propriété des azotites doubles pour préparer des quantités relativement énormes de l'azotite double de ruthénium et de sodium $Ru^2(AzO^2)^6\ 4AzO^2Na + 4H^2O$ séparé des autres composés analogues, notamment d'un azotite mixte d'iridium, de rhodium et de sodium. Avec ce produit tout à fait pur, il entreprit la révision du poids atomique du ruthénium, fixé antérieurement par Claus à 103,5.

Le peroxyde de ruthénium servait de point de départ. Il est volatil et pouvait contenir de l'osmium à l'état d'acide osmique, volatil comme lui. On l'en sépara en préparant le chlorosel nitrosé de ruthénium que l'on transforma en peroxyde. Le corps, distillé, lavé, et décomposé à 100° dans un appareil à reflux, donne l'oxyde $Ru^4O^9H^2O$ que l'on chauffe dans un courant d'oxygène : on a ainsi du bioxyde pur RuO^2. L'analyse de ce composé et celle de deux autres chlorures nitrosés conduit à donner pour valeur du poids atomique du ruthénium 101,4, c'est-à-dire près de deux unités de moins que le nombre trouvé par Claus.

En ce qui concerne l'iridium, A. Joly prépara, avec le métal pur, les chlorosels formés par la sesquichlorure d'iridium uni aux chlorures alcalins $Ir^2Cl^6\ 6KCl,\ 6H^2O$ et $Ir^2Cl^6\ 6AzH^4Cl.\ 6H^2O$ et découvrit un sel nitrosé comparable au sel nitrosé de ruthénium Il mit à profit le même métal pur pour déterminer, par l'analyse des produits cristallisés qu'il avait obtenus, le poids

atomique de l'iridium : il le trouva égal à 192,7, nombre presque identique à celui de Seubert et différent de 5 unités de la valeur indiquée par Berzelius.

Le palladium contient généralement du fer, du cuivre, du rhodium et de l'or. Avec M. Leidié, A. Joly montra que l'on peut le débarrasser de ces métaux par l'emploi de l'azotite de potassium. Il prépara, avec le produit pur de cette séparation, du chloropalladite de potassium, en dosa le palladium par l'électrolyse avec des précautions spéciales, et montra que le poids atomique de ce métal, fixé par des recherches récentes à 106,35, ne dépasse pas 105,5.

Quant à l'osmium, l'étude des composés de ce métal en avait été si bien faite par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray qu'il restait peu à y ajouter. A. Joly découvrit cependant un sel $Os^2O^6K^2$ qui caractérise un acide nouveau : l'acide hypoosmique $Os^2O^6H^2$, correspondant à l'acide connu du ruthénium $Ru^2O^6H^2$. De plus, il parvint à fondre dans l'arc électrique le métal que H. Sainte-Claire Deville et H. Debray avaient vainement essayé de liquéfier au chalumeau oxhydrique. Il obtint un lingot que les limes d'acier les mieux trempées ne parviennent pas à entamer, et qui est le plus difficilement fusible de tous les métaux.

Enfin, en ce qui concerne le rhodium, il trouva avec M. Leidié les conditions pour le doser avec le plus de précision, par voie électrolytique, dans les combinaisons avec les métaux alcalins, et fit connaître, pour le cas où ce métal est en combinaison avec divers autres métaux, les réactions qui conduisent à une séparation complète et à la préparation du rhodium pur.

Pendant qu'il complétait cette révision des métaux de la mine de platine, il en préparait pour l'Encyclopédie chimique les monographies. Cette publication, retardée par la vérificatiun de travaux antérieurs et le contrôle des points douteux, est en cours d'impression ; elle est de nature à donner un tableau fidèle de l'état actuel de la science, tableau qui est depuis longtemps attendu. Il faut espérer que ses collaborateurs auront à cœur de ne pas laisser perdre le fruit de leur travail et du sien, et qu'ils termineront cette œuvre où l'on pourra constater les progrès considérables dûs aux efforts poursuivis pendant 40 années par H. Sainte-Claire Deville, H. Debray et A. Joly dans ce laboratoire de l'Ecole normale qu'ils ont successivement dirigé, et qui ont porté une vive lumière sur un des chapitres les plus difficiles, les plus pénibles et les plus dangereux de la chimie des métaux.

Comme plusieurs autres qu'il a données à l'Encyclopédie chimique, ces monographies seront certainement des modèles de précision et d'exposition lucide. On y retrouvera le savant professeur qui, amené à faire des livres d'enseignement, les a rendus accessibles à tous, et leur a communiqué des qualités toutes particulière qui leur ont assuré le plus brillant succès.

En terminant cet examen sommaire des travaux d'un collègue que j'ai vu à l'œuvre dès son entrée dans la carrière scientifique, et avec qui j'ai partagé la joie toujours discrète que lui causait la découverte d'un fait nouveau, je ne puis détacher ma pensée des circonstances souvent difficiles et parfois bien douloureuses dans lesquelles il a poursuivi ses recherches. Sollicité à la fois par sa passion pour la science, ses devoirs professionnels, la nécessité de faire vivre une nombreuse famille et le désir de contribuer à l'instruction de ses enfants, il suffisait à tout vaillamment et avec bonne humeur. Il donnait l'exemple réconfortant d'un homme supérieur qui remplit tous ses devoirs et se plie aisément à toutes les exigences de la vie, si diverses et si pénibles qu'elles soient. Mais les maladies des siens, les préoccupations et les deuils minèrent peu à peu une constitution qui semblait pourtant solide ; une indisposition à laquelle il ne prit pas garde l'emporta en quelques jours, le 3 décembre 1897. Ceux qui ont été témoins de sa vie et qui connaissent ses travaux conserveront toujours le souvenir de la droiture de son caractère, de la sûreté de son commerce et de la largeur de ses vues, avec une admiration émue mêlée du regret qu'un labeur écrasant et des malheurs répétés aient arrêté prématurément l'essor d'une belle intelligence dont on pouvait encore espérer de brillantes découvertes.

Liste Chronologique des Mémoires publiés par M. A. Joly

1875. — 1. Recherches sur les niobates et les tantalates (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXI, p. 267).

— 2. Sur les oxyfluorures de niobium et de tantale (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1266).

1876. — 3. Sur les azotures et les carbures de niobium et de tantale (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1195).

1877. — 4. Recherches sur les composés du niobium et du tantale (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 125).

1882. — 5. Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases et sur la neutralité chimique (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 529).

1883. — 6. Sur le bore (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 456).

— 7. Sur la décomposition qu'éprouvent, en présence de l'eau, les phosphates alcalino-terreux (*Comptes rendus*, t. XCVII, 1480).

1884. — 8. Sur les phosphates de baryte (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1274).

1885. — 9. Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases (*Comptes rendus*, t. C, p. 55. — *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 137).

1885. — 10. Action de l'acide borique sur quelques réactifs colorés (*Comptes rendus*, t. C, p. 103. — *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 140).
— 11. Sur un hydrate cristallisé de l'acide phosphorique (*Comptes rendus*, t. C, p. 447.
— 12. Sur la préparation de l'acide arsénique et l'existence de combinaisons des acides arsénieux et arsénique (*Comptes rendus*, t. C, p. 1221).
— 13. Recherches sur l'acide hypophosphorique (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1058).
— 14. Sur la préparation de l'acide hypophosphorique (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1148).
— 15. Sur les transformations réciproques des phosphates de chaux (*Annales des Sciences agronomiques*, t. II, p. 271).
— 16. Sur les hydrates de l'acide arsénique (*Comptes rendus*, t. CI, p. 1262).
1886. — 17. Sur les hydrates de l'acide hypophosphorique (*Comptes rendus*, t. CII, p. 110).
— 18. Recherches thermiques sur l'acide hypophosphorique (*Comptes rendus*, t. CII, p. 259).
— 19. Sur un procédé de préparation de l'acide orthophosphorique et le titrage des acides phosphorique et arsénique à l'aide de divers indicateurs (*Comptes rendus*, t. CII, p. 316).
— 20. Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique (*Comptes rendus*, t. CII, p. 750).
— 21. Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique ; hydrate secondaire *Comptes rendus*, t. CII, p. 1065).
— 22. Sur l'orthophosphate et l'arséniate monosodiques (en commun avec M. Dufet) *Comptes rendus*, t. CII, p. 1391. — *Bulletin de la Société de Minéralogie*, t. IX, p. 194).
— 23. Sur un procédé de préparation de l'acide phosphorique (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLV ; p. 329).
— 24. Sur les phosphates et arséniates d'argent (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1071).
— 25. Recherches sur les phosphates bimétalliques et sels congénères et sur leurs transformations (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1129).
— 26. Phénomènes thermiques qui accompagnent la précipitation des phosphates bimétalliques et sels congénères (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 1197).
1887. — 27. Phosphates et arséniates doubles de strontiane et de soude (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 905).
— 28. Recherches sur les phosphates trimétalliques (*Comptes rendus*, t, CIV, p. 1703).
1888. — 29. Recherches sur la ruthénium : oxydation du ruthénium et dissociation de son bioxyde (en commun avec H. Debray) (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 100).
— 30. Recherches sur le ruthénium : acide hyperruthénique (en commun avec H. Debray) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328).
— 31. Recherches sur le ruthénium : ruthénates et heptaruthénates (en commun avec H. Debray) (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 1494).
— 32. Sur les combinaisons que forme le bioxyde d'azote avec les chlororuthénites et sur le poids atomique du ruthénium (*Comptes rendus*, t. CVII, p. 994).
1889. — 33. Sur les combinaisons nitrosées du ruthénium (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 854).
— 34. Sur le poids atomique du ruthénium (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 946).
— 35. Sur les combinaisons ammoniacales du ruthénium (*Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1300).
— 36. Sur quelques azotites doubles de ruthénium et de potassium (en commun avec M. Vèzes) (*Comptes rendus*, t. CIX, p. 667).
1890. — 37. Sur les chlorosels de l'iridium et sur le poids atomique de cet élément (*Comptes rendus*, t. CX, p. 1131).
— 38. Sur une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du ruthénium dérivées du chlorure nitrosé (*Comptes rendus*, t. CXI, p. 969).
1891. — 39. Sur le dosage du rhodium par voie électrolytique (en commun avec M. Leidié) (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 793).
— 40. Recherche et séparation des métaux du platine et en particulier du palladium et du rho- en présence des métaux communs (en commun avec M. Leidié) (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1259).
— 41. Recherches sur l'osmium : acide osmiamique et osmiamates (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1442).
— 42. Action de la lumière sur le peroxyde de ruthénium (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 693).
— 43. Sur quelques combinaisons salines des composés oxygénés du ruthénium inférieurs aux acides ruthénique et heptaruthénique (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. 694).
1892. — 44. Action du chlore sur le ruthénium : sesquichlorure, oxychlorure (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 291).
— 45. Composés ammoniacaux dérivés du sesquichlorure de ruthénium (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 1299).
1893. — 46. Sur le poids atomique du palladium (en commun avec M. Leidié) (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 146).
— 47. Propriétés physiques du ruthénium fondu (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 430).
— 48. Sur l'osmium métallique (en commun avec M. Vèzes) (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 577).
1894. — 49. Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du ruthénium (en commun avec M. Leidié) (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 468).
— 50. Sur les hypophosphates de thallium (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 649).
— 51. Action de l'eau sur l'orthophosphate bicalcique (en commun avec M. Sorel) (*Comptes rendus*, t. CXVIII).

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par M. **A. Granger**.

Recherches de MM. Lumière et Seyewetz sur les révélateurs [1].

I. *Etude sur la diamidorésorcine*, le *triamidophénol* et la *triamido résorcine*. — MM. Lumière frères et Seyewetz continuent leurs intéressantes recherches sur les révélateurs organiques. Les résultats que nous allons faire connaître sont la confirmation des principes énoncés par eux il y a quelques années et sur lesquels nous ne reviendrons pas [2].

Diamidorésorcine. — Par la position de ses oxhydriles, la résorcine est le seul dioxyphénol qui soit dépourvu des propriétés développatrices. Pourtant ses dérivés amidés, si les groupements additionnels sont disposés convenablement, sont capables de révéler l'image latente ; tel est le cas de la diamidorésorcine.

OH, OH — Résorcine.

OH, AzH^2, OH, AzH^2 — Diamidorésorcine.

En introduisant deux groupements amidogènes au voisinage des oxhydriles, on obtient une substance, possédant *à priori* la fonction développatrice, et la possédant deux fois par suite de sa constitution. Ses propriétés révélatrices sont énergiques ; elles peuvent se manifester sans addition d'alcali.

Cette substance a été préparée par la réduction de la diquinone dioxime (dinitro résorcine) du chlorure du commerce, que l'on obtient en faisant agir l'azotite de sodium et l'acide chlorhydrique sur la résorcine. Par réduction, on obtient le dérivé diamidé correspondant qu'on isole à l'état de chlorhydrate.

O, AzOH, = O, AzOH

OH, $AzH^2(HCl)$, OH, $AzH^2(HCl)$.

Comparé à l'orthoparadiamidophénol (chlorhydrate) qui est le seul développateur fonctionnant sans alcali, pratiquement utilisable, le chlorhydrate de diamidorésorcine donne de bons résultats et nous allons faire connaître ses propriétés.

En faisant varier les proportions de sulfite de sodium et de chlorhydrate de diamidorésorcine, les auteurs ont trouvé que la meilleure formule de révélateur était la suivante :

Eau	100	grammes
Sulfite de sodium anhydre	3	»
Chlorhydrate de diamidorésorcine	1	»

Cette solution donne des clichés doux, ayant des demi teintes bien graduées et des noirs intenses. Il n'y a aucun avantage à augmenter la proportion de diamidorésorcine, car on constate qu'avec une teneur plus élevée, le pouvoir réducteur décroît peu et peu, et que les images sont moins vigoureuses. Les mêmes effets se reproduisent quand on diminue la quantité de substance révélatrice.

Des expériences, faites avec des solutions plus ou moins riches en sulfite de sodium, ont montré que le pouvoir réducteur augmentait jusqu'à 10 % de sulfite ; au delà l'augmentation n'était plus sensible et l'on obtenait le voile. L'énergie du révélateur indiqué plus haut peut donc être accrue en ajoutant du sulfite de sodium.

Si l'on vient à introduire des alcalis dans le développateur, on augmente bien la vitesse du développement ; mais le pouvoir réducteur ne croît pas sensiblement. L'augmentation la plus grande est donnée par 8 cc. (pour 100 cc. de révélateur), de solution à 10 % de carbonate de sodium. En forçant la dose on diminue l'intensité et l'on provoque le voile. Les acides retardent le développement et peuvent l'empêcher, sans toutefois permettre de corriger la surexposition.

La meilleure manière d'atténuer les effets d'un excès de pose consiste dans l'emploi du bromure de potassium à 10 %. Avec 1 centimètre cube on obtient un effet marqué que l'on peut accentuer en allant jusqu'à 5 centimètres cubes. Ce fait est assez singulier, car le bromure de potassium agit faiblement sur le chlorhydrate de diamidophénol.

Les solutions de révélateur ne doivent pas être conservées longtemps. Après huit jours elles développent encore, mais avec moins d'intensité.

Indépendamment de ces expériences quelques essais ont été faits avec *la base libre*.

En saturant de sulfite de sodium une solution concentrée de chlorhydrate de diamidorésorcine, il se dépose des cristaux blancs, pailletés, de diamidorésorcine. Leur solution aqueuse développe très lentement ; mais, en présence de sulfite de sodium, l'action révélatrice est plus intense sans être plus énergique que celle du chlorhydrate dans les mêmes conditions. Cette raison,

(1) *Bulletin Soc. Franc. Photographie*, 1897, 301, 373, 415, 450.
(2) *Moniteur Scientifique*, 1892, 30.

jointe à l'altérabilité de la matière, fait que la diamidorésorcine n'est pas pratiquement utilisable.

Le chlorhydrate de diamidorésorcine, comme nous venons de le voir, peut rendre autant de services que le chlorhydrate de diamidophénol. Son pouvoir réducteur est énergique et se manifeste sans addition d'alcali. Son avantage est de pouvoir être corrigé au moyen du bromure de potassium, ce qu'on ne peut faire quand on utilise le diamidophénol.

Les phénols diamidés n'ont pas été essayés seuls. Les expérimentateurs ont cherché si les phénols triamidés étaient susceptibles de donner des révélateurs développant sans addition d'alcalis ou même de substances à réaction alcaline telles que le sulfite de sodium. Les recherches ont été dirigées autant que possible vers des corps faciles à préparer en partant de dérivés nitrés d'un prix peu élevé.

Deux corps sont à signaler particulièrement : le triamidophénol et la triamidorésorcine. Le premier de ces corps provient de la réduction de l'acide picrique, le second se prépare en réduisant la trinitrorésorcine. Les résultats obtenus sont analogues, car la fonction phénol, simple dans le triamidophénol, double dans la triamidorésorcine. n'a pas d'influence.

OH, AzH^2, AzH^2, AzH^2
Triamidophénol.

OH, AzH^2, AzH^2, OH, AzH^2
Triamidorésorcine.

La réduction obtenue en solution aqueuse est faible, mais suffisante. Avec une addition de sulfite de sodium on provoque une réduction intense qui serait suivie de voile si l'on dépassait 3 grammes de sulfite par 100 centimètres cubes d'une solution à 1 $^0/_0$ de chlorhydrate de dérivé triamidé Une bonne moyenne, suffisante, est de 1,5 gr. $^0/_0$. Ces corps, qui sont très sensibles à l'action du sulfite de sodium, donnent au début une réduction très énergique qui diminue et s'arrête bientôt. L'intensité de l'image photographique reste stationnaire, et on ne peut l'augmenter ni en prolongeant la durée du développement ni en variant les proportions de sulfite et de révélateur. Les clichés sont faibles, sans demi teintes, ils sont inférieurs à ceux obtenus avec le diamidophénol et la diamidorésorcine.

Il y a probablement une action analogue à celle observée dans l'emploi de révélateurs tels que le chlorure cuivreux ; il se produit une réaction inverse qui vient équilibrer l'action du développateur. Dans le cas qui nous occupe, ce serait probablement la formation de produits imidés solubles qui, en se formant pendant le développement, viendraient produire une action inverse de celle du révélateur.

Pour justifier cette hypothèse les auteurs ont préparé les chlorhydrates d'amido imidophénol et d'amido imidorésorcine. Leur solution ajoutée au révélateur normal a donné lieu aux phénomènes décrits tout à l'heure. Les chlorhydrates de triamidophénol et de triamidorésorcine, bien que leur constitution fasse prévoir un pouvoir révélateur assez intense, ne peuvent être utilisés par suite des réactions secondaires.

$OH - C^6H^2AzH^2 \begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}$

$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} C^6H.AzH^2 \begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}$

II. *Influence du groupe cétonique sur le pouvoir développateur des polyphénols.* — Dans leurs recherches antérieures, MM. Lumière frères et Seyewetz ont montré que le groupement carboxylique COOH atténuait considérablement et même détruisait tout à fait la fonction développatrice quand on le substituait dans un noyau aromatique.

En effet, l'acide gallique, l'acide protocatéchique, bien que contenant deux groupes OH en position ortho, ne révèlent pas ; au contraire, le pyrogallol et la pyrocatéchine, qui ne contiennent pas de groupements COOH, peuvent développer.

OH, OH, OH, COOH
Acide gallique.

OH, OH, COOH
Acide protocatéchique.

Il est facile de faire voir que le groupement carbonyle est bien cause de cette destruction de la fonction car, après éthérification, les propriétés révélatrices réapparaissent.

Je citerai, comme exemple, le gallate d'éthyle qui révèle l'image latente.

Il était intéressant de rechercher si le groupement cétonique CO, quoique doué de propriétés acides comme le groupement carbonylique, agissait dans un sens ou dans l'autre sur le pouvoir développateur des polyphénols. Puisque certains composés oxycétoniques sont utilisés comme couleurs, on comprend aisément que cette question se soit posée. En examinant un certain nombre de combinaisons cétoniques nous allons avoir la solution du problème.

L'*hexaoxydiphénylcétone* est formée de deux résidus pyrogallol unis par un groupement cétonique ; si le groupe CO est sans action, nous devons nous trouver en présence d'un réducteur énergique. Il n'en est rien : l'hexaoxydiphénylcétone ne révèle pas l'image latente, ce qui nous montre que, dans le cas présent, l'introduction de la nouvelle fonction a détruit le pouvoir révélateur apporté par les oxhydriles phénoliques.

OH, OH, OH, OH, OH, OH, CO

De même que l'hexaoxydiphénylacétone, la tétraoxybenzophénone (2, 3, 4, 2'), la tétraoxybenzophénone (2, 6, 2', 5'), la pentaoxybenzophénone, l'acide δ-morintannique, l'hexaoxybenzophénone et la tétraoxyphénylnaphtylcétone (jaune d'alizarine W) en solution alcaline ne développent pas l'image latente. Si nous examinons la constitution des sept corps que nous venons de citer :

Tétraoxybenzophénone (2, 3, 4, 2'). Tétraoxybenzophénone (2, 6, 2', 5'). Pentaoxybenzophénone.

Acide morintannique Hexaoxybenzophénone. Tétraoxyphénylnaphtylacétone.

nous voyons que tous sont formés de deux noyaux aromatiques attachés par un groupe CO. Chacun d'eux contient la fonction phénolique, et, dans un des noyaux au moins, elle est suffisamment répétée et dans les positions nécessaires pour que ces composés soient doués du pouvoir révélateur.

Considérons maintenant des dérivés cétonés possédant un radical gras et un radical aromatique soudés par le groupement cétonique :

Dioxyacétophénone. Trioxyacétophénone.

La dioxyacétophénone et la trioxyacétophénone développent l'image latente.

Nous retrouvons la fonction révélatrice dans un corps un peu différent : la trioxybenzophénone. Ici, il y a bien deux noyaux aromatiques réunis par CO, mais l'un des deux noyaux n'est pas hydroxylé.

En résumé : le groupement cétonique, substitué dans un noyau renfermant une ou plusieurs fonctions phénoliques développatrices, ne modifie pas sensiblement les propriétés que lui confèrent ces fonctions, lorsque ce groupe cétonique est soudé, d'autre part à un résidu gras ou à un noyau aromatique ne renfermant pas d'oxhydrile.

Le pouvoir révélateur est détruit, dès qu'une ou plusieurs substitutions hydroxylées ont lieu dans ce deuxième noyau aromatique, quelle que soit la position relative des oxhydriles. On ne peut donc pas, comme on aurait pu le croire *à priori*, augmenter le pouvoir développateur d'un polyphénol en lui soudant un autre noyau phénolique au moyen d'un groupe cétonique.

Utilisation pratique de l'acétone comme succédané des alcalis dans les développateurs alcalins. — Nous avons vu (1) que l'acétone, en présence du sulfite de sodium, pouvait déterminer, dans les révélateurs alcalins, le développement. Son action remplaçait celle des alcalis. Nous allons indiquer quelques formules de développement dans lesquelles l'acétone remplace les alcalis.

Développateur au pyrogallol, au sulfite de sodium et à l'acétone. — On a fait varier méthodiquement la quantité de sulfite de sodium d'une part, la quantité d'acétone d'autre part, tout en laissant le pyrogallol à la dose de 1 $^0/_0$.

Avec une solution de 1 gramme de pyrogallol et 5 centimètres cubes d'acétone pour 100 centimètres cubes d'eau, on a développé des clichés identiques en ajoutant des quantités croissantes de sulfite de sodium variant depuis 2,5 jusqu'à saturation. L'expérience montre qu'à partir de 5 $^0/_0$ de sulfite il n'y a plus d'intérêt à augmenter la proportion de ce corps.

En prenant maintenant une liqueur contenant pour 100 centimètres cubes, 1 gramme de pyrogallol et 5 grammes de sulfite, on a préparé une série de révélateurs dans lesquels on a introduit des quantités d'acétone croissant depuis 1 cc. jusqu'à 20 cc. On voit alors que la vigueur du cliché, très faible d'abord, va en augmentant jusqu'à 10 centimètres cubes d'acétone ; en faisant des additions plus importantes, non seulement le pouvoir n'augmente plus, mais il diminue.

Si maintenant on refait une suite d'essais, toujours avec une dissolution à 1 $^0/_0$ de pyrogallol,

(1) *Moniteur scientifique*, 1897, 185.

en faisant varier à la fois les quantités de sulfite et d'acétone, on constate que les meilleurs résultats correspondent à 5 gr. de sulfite et 10 cc d'acétone pour 100 centimètres cubes.

Le révélateur normal aura la composition :

Eau	100 cc.	Acétone	10 cc.
Sulfite de sodium anhydre	5 gr.	Pyrogallol	1 gr.

Cette formule donne un bon révélateur fournissant des clichés brillants et paraissant bien fouillés. L'argent réduit est d'un noir assez chaud ; la gélatine ne prend pas de coloration comme cela se produit quand on emploie les carbonates alcalins.

Comme dans le développateur au carbonate de sodium on peut corriger la surexposition : pour cela, au lieu d'ajouter de suite l'acétone, on ne l'introduit que progressivement pendant le développement jusqu'à ce que l'image apparaisse.

En essayant comparativement les révélateurs au pyrogallol et à l'acétone et ceux au pyrogallol et alcalis, on trouve, pour la nouvelle combinaison, les avantages suivants :

1° Non coloration des couches ; 2° Elasticité plus grande ; 3° Tonalité intéressante de l'argent réduit (en augmentant la proportion d'acétone).

Développateur au paramidophénol, au sulfite de sodium et à l'acétone. — On a repris les expériences précédentes en employant cette fois le paramidophénol à 0,7 gr. pour 100 centimètres cubes d'eau. Cette teneur est la limite de solubilité du paramidophénol dans 100 d'acétone ou d'eau acétonée. Il faut remarquer, de suite, qu'il faut se garder de dissoudre préalablement la base dans l'acétone ; on doit au contraire ajouter l'acétone à la solution sulfitique contenant le paramidophénol. L'omission de cette précaution donnerait une solution rouge, car la solution acétonique de paramidophénol est extrêmement oxydable.

Pour déterminer la quantité de sulfite la plus avantageuse, on a, comme précédemment, ajouté des poids croissants de sulfite à 100 cc. de solution à 0,7 % de paramidophénol, additionnés de 10 cc. d'acétone. Les résultats ont été comparés à ceux que donne le révélateur normal au paramidophénol, sulfite de sodium et lithine caustique. Les clichés sont vigoureux et exempts de voile, mais ils sont inférieurs à ceux que donne le révélateur à la lithine. Les images développées n'ont pas gagné beaucoup quand on a ajouté des doses de sulfite supérieures à 10 grammes.

On n'a pas été plus heureux en étudiant l'influence de la quantité d'acétone, car, entre 5 cc. et 15 cc. il n'y a pas de grands changements dans la valeur de l'intensité du cliché.

On a obtenu néanmoins des résultats assez bons avec :

Acétone	15 cc.	Paramidophénol	0,7 gr.
Eau	100 cc.	Sulfite de sodium anhydre	10 gr.

On voit que si l'acétone ne donne pas, avec le paramidophénol, les résultats que fournit la lithine, elle peut être utilisée comme succédané des alcalis dans le cas du révélateur au pyrogallol.

Développement des épreuves sur papier a noircissement direct (1)

Après une courte exposition, les papiers au gélatino-chlorure, au collodiochlorure et le papier albuminé peuvent être traités par un développateur approprié et donner des épreuves complètes. L'auteur appelle ce développement *physique* par apposition au développement des plaques et papiers au gélatino-bromure qu'il qualifie de développement *chimique*.

Valenta, en 1892, avait attiré l'attention sur ce fait, et montré que plusieurs révélateurs permettaient d'arriver au but proposé. M. Liesegang a pensé que la question méritait d'être reprise.

Les différents révélateurs, hydroquinone, pyrogallol, paramidophénol, agissent différemment suivant qu'on les emploie pour l'un ou l'autre des modes de développement que nous avons distingués plus haut. Selon le traitement des épreuves ou selon les substances dont on additionne ces révélateurs, on obtient des ombres, des gradations et des tons assez différents.

Beaucoup de substances développeront le papier à noircissement direct, simplement dissoutes dans l'eau : l'hydroquinone et l'acide gallique peuvent être utilisés assez concentrés ; au contraire, le pyrogallol, l'iconogène et la glycine devront être suffisamment dilués pour diminuer leur action qui serait trop énergique, si l'on employait des solutions assez riches en matière réductrice. Il faut donner la préférence aux révélateurs étendus : l'acide gallique et l'hydroquinone donnent les meilleurs résultats. On peut sans inconvénients ajouter un alcali faible ; avec l'acide gallique, par exemple, on prendra de l'acétate de sodium fondu, qui est toujours un peu alcalin. Il faut remarquer de suite que l'on n'a pas là, à proprement parler, un développement alcalin, car les papiers à noircissement direct renferment ordinairement une forte proportion d'acide organique que dissout le révélateur. Avec un développement vraiment alcalin on aurait un noircissement immédiat de la surface du papier.

Les ombres seront d'autant plus profondes que le révélateur sera moins acide ; si, au contraire, l'acidité va en augmentant le ton de l'épreuve rougira d'autant plus au fixage.

On obtient des tons particuliers avec chaque révélateur, et l'on pourra en tirer parti sans virage

(1) R. E. Liesegang. *British Journal* (4 juin 1897). — *Bulletin Soc. française de photographie*, 1897, 396.

à l'or ou avec virage à l'or. Quel que soit le ton d'une épreuve, on peut en général la virer, et c'est de la combinaison de la coloration de l'épreuve et de l'or réduit que résultera la couleur définitive. Avec les tons rouges ordinaires, l'or réduit, qui est bleu, donnera fatalement des violets.

Voici maintenant le compte rendu de quelques expériences faites avec du papier aristotype Liesegang au gélatino chlorure d'argent. Les résultats sont applicables à tout autre papier recouvert d'une émulsion ; il est nécessaire, par exemple, de tenir compte des différentes quantités de nitrate d'argent en excès que l'on rencontre dans les diverses marques. Avec beaucoup d'azotate d'argent, l'épreuve sera profonde, mais la proportion d'acide sera forcément plus grande, et il en faudra moins dans le développateur.

Acide gallique. — Dans une solution aqueuse saturée à froid, l'épreuve est développée en moins de deux minutes. Le ton, après fixage, est vert noir dans les ombres. L'acide gallique donne facilement des tons verdâtres. Pour avoir une bonne épreuve, il faut un cliché vigoureux, sans cela l'image manque de relief. On ajoute à l'acide gallique de l'acétate de sodium fondu ou cristallisé, pour activer le développement. Cette addition est sans influence sur la coloration ; en revanche la solution est plus altérable. L'introduction d'alcalis énergiques serait nuisible ; il faut employer un bain très dilué, si l'on veut y mettre du carbonate de sodium. Le phosphate de sodium se comporte ici comme les composés alcalins énergiques.

Comme, dans plusieurs solutions pour développements analogues, on avait recommandé d'ajouter de l'acétate de plomb, on a essayé l'influence de ce corps, et constaté qu'il n'avait comme effet que de rendre inactive une partie de l'acide gallique en le transformant en gallate de plomb. L'acide citrique et l'acide tartrique donnent avec l'acide gallique un révélateur qui reste clair pendant longtemps, et qui agit très lentement. Le ton est rouge, quelquefois, et diminue alors au fixage; la sulfuration est à redouter, si les lavages ne sont pas faits avec soin. Le sulfite de sodium a une action retardatrice assez marquée et donne aisément des tons bruns.

Le bain employé aux expériences qui ont été les plus satisfaisantes contenait :

Solution concentrée d'acide gallique . .	10 cc.	Colle de poisson	3 gr.
Eau.	02 »	Acétate de sodium	1 »

Pyrogallol. — On ne peut s'en servir qu'en solution très étendue. L'image est colorée soit en brun, soit en noir chaud avec toutes les nuances intermédiaires.

Les acides citrique et tartrique retardent le développement ; mais il est préférable d'employer une simple solution aqueuse diluée suffisamment. Les acides augmentent les chances de sulfuration et rendent difficile l'appréciation de la valeur du développement, car l'intensité baisse beaucoup au fixage. Une faible dose d'alcali fait noircir immédiatement toute la surface, même en présence de sulfite de sodium. Ce dernier corps ne donne pas d'aussi beaux tons que le pyrogallol seul.

Hydroquinone. — C'est le développateur qui offre le plus de différences avec l'acide gallique. Il est impossible, avec l'hydroquinone, d'avoir une coloration acceptable sans virage ; nous venons de voir que l'acide gallique, au contraire, donnait des tons bien distincts. L'hydroquinone peut être employée en solution aqueuse, acidifiée ou non par l'acide citrique ou l'acide acétique.

Le papier qu'on a développé avec l'hydroquinone a l'aspect d'une épreuve ordinaire ; plongé dans le bain de fixage, il perd de l'intensité et tourne au rouge jaune.

L'acétate de sodium accélère ce révélateur, en donnant une coloration plus brune que la précédente. Le phosphate de sodium permet aussi d'accentuer cet effet ; mais un excès de ce corps détermine le noircissement total. Il est bon de virer les épreuves ainsi révélées.

Paramidophénol. — Son action est comparable à celle du pyrogallol. Il donne des tons bruns en solution aqueuse faible ; mélangé au sulfite de sodium, le ton devient plus rouge ; il faut alors soumettre les épreuves aux virage et fixage combinés comme lorsqu'on développe à l'hydroquinone

Orthoamidophénol. — Son emploi n'est pas à recommander.

Métol. — C'est un bon révélateur ; il donne des tons verts et bruns. Il faut l'employer seul et en solution étendue. Le sulfite de sodium détermine le noircissement total immédiat ; l'acide tartrique retarde au contraire, et amène une teinte rouge jaunâtre. Si l'image reste trop longtemps dans le bain fixateur, la sulfuration se produit.

Pyrocatéchine. — Elle agit comme l'hydroquinone, mais elle donne quelquefois un précipité jaune, tachant le papier.

Amidol, iconogène, glycine, phénylhydrazine et amidocol ou p-amido-phénylglycine. — En solution aqueuse ils sont trop énergiques et il faut les modérer en ajoutant de l'acide tartrique. Malheureusement la sulfuration qui se produit alors ne permet d'en tirer aucun parti.

Tannin. — Il est aussi sans utilisation. Il tache facilement le dos du papier et altère le bain combiné de virage et fixage.

Sulfate ferreux. — Ne donne rien de bon. Il tache les épreuves malgré toutes les additions de sulfite de sodium, colle de poisson, acide citrique etc...

Nous voyons que, seuls, l'acide gallique, l'hydroquinone, le pyrogallol, le paramidophénol et le métol peuvent servir pratiquement de révélateurs au papier au chlorure d'argent. Il me semble, toutefois, qu'un choix judicieux s'impose encore parmi ces cinq substances.

ÉTUDE SUR LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES D'ÉVAPORATION DES LESSIVES

Par **M. P. Kienlen.**

Dans la plupart des procédés électrolytiques ayant pour objet la production de la soude, de la potasse et des chlorates alcalins, on obtient généralement des lessives d'une concentration relativement faible (7°-15° Baumé) qu'il faut évaporer à un degré élevé de concentration pour en retirer le produit sous forme concrète et commerciale ; il en résulte une consommation très importante de combustible. D'ailleurs, de tout temps, cette consommation, appliquée du reste à des effets très multiples, a constitué un facteur très important du prix de revient des gros produits chimiques. Il faut reconnaître que son importance a malheureusement été trop longtemps méconnue dans la grande industrie chimique qui, sous ce rapport, a été grandement distancée par l'industrie sucrière. La situation économique générale de l'industrie des produits chimiques, la cherté des combustibles en France et l'élévation des tarifs de transport appliqués par les Compagnies de chemins de fer, pour cette matière première primordiale de toute industrie, constituent aujourd'hui pour les fabricants, notamment pour ceux qui exploitent leur industrie dans un rayon éloigné des centres de la production houillère, l'impérieuse nécessité de porter leur attention la plus sérieuse sur une utilisation aussi complète que possible des calories fournies par le combustible qu'ils consomment.

Nous nous sommes proposé, dans l'étude qui va suivre, de comparer les différents systèmes d'évaporation usités dans les usines de produits chimiques pour la concentration des lessives, de faire ressortir ensuite les avantages considérables présentés au point de vue économique par l'application des appareils à évaporer sous pression réduite et à multiple utilisation de la chaleur, tels qu'ils sont depuis longtemps déjà en usage dans l'industrie sucrière, d'indiquer le principe sur lequel ils reposent, de faire connaître leurs principaux organes et les conditions d'une bonne installation, enfin de décrire les types d'appareils les plus modernes, spécialement applicables à la concentration des lessives de la grande industrie chimique.

COMPARAISON DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES D'ÉVAPORATION

Emploi de l'électricité. — Parmi les différents systèmes d'évaporation, nous ne mentionnerons que pour mémoire les essais tentés dans ces derniers temps en vue de l'application de l'électricité à la concentration industrielle de différents liquides, notamment de l'acide sulfurique de 60° à 66°. Des considérations théoriques, confirmées du reste par l'expérience, montrent que, dans les conditions actuelles de la production de l'énergie électrique, ce système d'évaporation ne saurait être économique (voir les travaux de H. Bucherer, de C. Haeussermann et F. Niethammer dans *Chemik. Zeit.*, 1893, pages 1597 et 1907).

En effet, une calorie correspond à un travail économique de 424 kilogrammètres et une force d'un cheval-vapeur produit un travail de 75 kilogrammètres par seconde. Il faudra donc $\frac{424}{75}$ = environ 6 chevaux pour produire une calorie par seconde. En admettant que l'on récupère dans le moteur 75 % de l'énergie engendrée dans le générateur, la force que devra développer le moteur, pour produire une calorie par seconde, sera de 9 chevaux environ, ce qui, en supposant la disposition la plus parfaite pour le générateur et le moteur, correspond à une consommation horaire de 7,500 k. de charbon développant théoriquement 54,000 calories. Or, sur cette quantité, $60 \times 60 = 3{,}600$ calories seulement seront utilisées, de telle sorte que le rendement ne sera, dans ce cas, que de 6,66 %, tandis qu'il atteint 75 % dans de bons générateurs et tout au moins 25 % dans les foyers ordinaires. La force nécessaire pour développer ces 3,600 calories utiles, par conséquent pour évaporer environ 6 kilogrammes d'eau par heure, étant de 9 chevaux, il s'ensuit qu'une installation industrielle, relativement peu importante, dans laquelle on aurait 600 kilogrammes d'eau à évaporer par heure, nécessiterait l'emploi d'un moteur de 900 à 1,000 chevaux de force et serait par conséquent fort coûteuse.

Même dans le cas le plus favorable où l'on disposerait d'une force hydraulique suffisante, l'application de l'électricité à l'évaporation des liquides est irrationnelle, car les frais d'installation seraient considérables et hors de proportion avec le résultat que l'on se proposerait d'obtenir ; il faut aussi considérer que l'opération est en elle-même fort délicate, et que les moindres perturbations peuvent occasionner soit une décomposition de la liqueur à évaporer, soit de grandes variations dans sa concentration.

En ce qui concerne l'évaporation des lessives, l'application assez récente à l'industrie de la soude et de ses dérivés des appareils à évaporer sous pression réduite, avec utilisation multiple de la chaleur contenue dans la vapeur produite par l'ébullition, en usage depuis plus de 40 ans dans l'industrie sucrière, a permis, comme nous allons le voir, de réaliser un progrès considérable dans cette voie.

Soit une lessive de soude caustique à 10° Baumé qu'il s'agit de concentrer à 48° Baumé : 1 m^3 de lessive caustique contenant 70 kilogrammes $NaOH$ à 10° Baumé et 691 kilogrammes à 48° Baumé, la quantité d'eau à évaporer par 100 m^3 de lessive est :

$$100\left(1 - \frac{70}{691}\right) = \text{environ } 90 \text{ m}^3$$

Dans tous les cas particuliers que nous allons examiner sommairement, nous supposerons l'emploi

d'un charbon de bonne qualité évaporant huit fois son poids d'eau dans un générateur bien construit, la chaufferie étant normalement conduite.

Evaporation par feu direct. — Lorsqu'on emploie des bassines à évaporer du type le plus perfectionné, par exemple celles usitées dans l'industrie de Stassfurt pour l'évaporation des eaux-mères et des lessives de potasse (chaudières à dos d'âne, chaudières à flammes intérieures, avec retour tubulaire) on peut admettre qu'un kilogramme de charbon évaporera 5 kilogrammes d'eau dans la concentration de 10°-20° Baumé et 3 kilogrammes seulement dans la concentration finale de 20°-48°. La quantité d'eau à évaporer pour concentrer 100 m³ de lessive de soude caustique de 10° à 48° Baumé se décompose de la manière suivante pour ces deux termes :

$$\text{de } 10° \text{ à } 20° : 100\left(1 - \frac{70}{167}\right) = 58{,}09 \text{ m}^3$$

$$\text{de } 20° \text{ à } 30° : 90 - 58 = 32 \text{ m}^3.$$

La consommation de charbon nécessaire pour concentrer ces 100 m³ de lessive sera donc :

$$\frac{58}{5} + \frac{32}{3} = 11{,}600 + 10{,}666 = 22{,}266 \text{ kilogrammes.}$$

1 kilogramme de charbon aura donc évaporé en moyenne $\frac{90\,000}{22\,266} = 5$ kilogrammes d'eau.

Concentration par chauffage indirect. — Dans ce cas, la vapeur est seule employée en pratique, mais pour des considérations d'ordre à la fois théorique et pratique, elle ne peut l'être qu'à une tension relativement peu élevée qui généralement ne dépassera pas 5 atmosphères, ce qui correspond à une température d'ébullition de l'eau de 150°. Dans ce cas, on ne peut obtenir un degré de concentration très élevé, car la concentration dépend de la chute de température, c'est-à-dire de la différence entre la température de la vapeur de chauffage et celle de l'ébullition de la lessive. L'intensité de cette chute dépend elle-même de la dimension de l'appareil de chauffage qui ne peut, pour des raisons économiques, dépasser une certaine limite. Un appareil capable de concentrer à 30° Baumé 100 M³ de lessive par 24 heures, avec emploi de vapeur directe pour le chauffage du serpentin, doit avoir une surface de chauffe de 100 M². Dans le cas le plus favorable, la chute est de 15°, ce qui ramène à 150 — 15 = 135° le point d'ébullition ; le degré de concentration correspondant, pour la lessive de soude caustique, est environ 30° Baumé. La concentration finale de 30° à 48° devra donc s'opérer par chauffage à feu direct. Dans le cas qui nous occupe, 1 kilogramme de vapeur de chauffage fera dégager 0,700 kil. de vapeur par l'ébullition de la lessive ; par conséquent, 1 kilogramme de charbon aura évaporé 0,7 × 8 = 5,600 kil. d'eau. La quantité d'eau à évaporer pour concentrer 100 M³ de lessive de soude caustique de 10° à 30° Baumé est : $100 - \left(1 - \frac{70}{299}\right) = 76{,}59$ M³ et pour la concentration finale de 30° à 48° : 90 — 76,59 = 13,41 M³.

La consommation totale de charbon sera, par conséquent $\frac{76{,}59}{5{,}6} + \frac{13{,}41}{3} = 13{,}676 + 4{,}470 = 18{,}146$ k.

Un kilogr. de charbon aura donc évaporé $\frac{90}{18{,}146}$ environ 5 kilogr. d'eau.

Il résulte de ce calcul que l'emploi de la vapeur pour chauffage indirect à l'air libre permet déjà de réaliser une notable économie de combustible lorsqu'il s'agit d'évaporer des liquides dont la température d'ébullition est élevée à la pression ordinaire.

Evaporation sous pression réduite. — Lorsque l'évaporation a lieu sous pression réduite, l'économie de combustible réalisée est encore bien plus considérable. Par une bonne disposition de la pompe et du condenseur, on peut facilement obtenir un vide de 650 à 700 millimètres de mercure dans la chaudière à évaporer, ce qui détermine un abaissement de la température d'ébullition de la lessive de 40° à 50°.

Toutes les autres conditions étant les mêmes que dans le cas précédent, la chute de température comportera 55° à 65° au lieu de 15° seulement, et les dimensions de l'appareil pourront être réduites dans la proportion de $\frac{15}{60}$ soit de 75 %. Si l'on dispose de vapeur d'échappement en quantité suffisante, la concentration jusqu'à 48° Baumé pourra, en quelque sorte, s'opérer sans frais. Or, il est très important d'atteindre ce degré de concentration pour les lessives de soude caustique, car elles laissent alors déposer la majeure partie de leurs impuretés (chlorure de sodium, carbonate, etc.)

Multiple utilisation de la chaleur. — La multiple utilisation de la chaleur contenue dans les quantités de vapeur dégagée par l'ébullition de la lessive, dans une série de chaudières communiquant entre elles, permet de diminuer encore considérablement la consommation totale de vapeur pour chauffage. Cette diminution est proportionnelle au nombre de chaudières que comporte le système : l'emploi d'appareils à double, triple ou quadruple effet réduira la consommation de vapeur à la moitié, au tiers ou au quart de celle nécessitée par l'évaporation dans une chaudière unique (simple effet).

Dans ce cas, la consommation de charbon peut se calculer très approximativement de la manière suivante : un kilogramme de vapeur dégage, en se condensant sous la pression atmosphérique normale, 540 calories ; la production de vapeur dégagée par l'ébullition de la lessive, dans la chaudière, exigera approximativement 10 calories de plus, car la tension de cette vapeur est plus faible. La différence entre la température de la lessive dans la chaudière et sa température à son entrée dans l'appareil étant $t_a - t_e = \Delta°$, il faudra fournir à chaque kilogramme de lessive encore Δ calories. Donc, si pour la

concentration de L kilogramme de lessive, il faut en dégager B kilogrammes de vapeur par l'ébullition. la consommation totale de vapeur sera :

$$D_1 = \frac{L\Delta}{540} + B\frac{540}{530} \text{ kilogrammes dans un simple effet.}$$

$$D_2 = \frac{L\Delta}{540} + B\frac{540}{2 \times 530} \quad » \quad » \quad \text{double effet.}$$

$$D_3 = \frac{L\Delta}{540} + B\frac{540}{3 \times 530} \quad » \quad » \quad \text{triple effet.}$$

On déduit la consommation de charbon de la consommation de vapeur, suivant la qualité du combustible employé ; pour la houille de bonne qualité, cette consommation sera $K = \frac{D}{8}$. Appliquons ces formules à l'exemple que nous avons choisi précédemment (évaporation, de 100 M³ de lessive de soude caustique de 10° à 48° Baumé). Le poids de la lessive faible est L = 100 × 1,075 = 107,500 kil. : la quantité d'eau à éliminer sous forme de vapeur est, comme nous l'avons vu plus haut, B = 90,000 kil. Admettons pour la lessive à 48° Baumé un point d'ébullition de 66°, sous une pression absolue de 40 millimètres de mercure, et une température de 56° pour la lessive pénétrant dans l'appareil (cette température s'obtient facilement en faisant passer la lessive, avant son introduction dans l'appareil, à travers un réchauffeur à contre-courant intercalé entre la dernière chaudière et le condenseur).

La valeur de Δ est par suite (66°-56°) = 10°. Le calcul effectué d'après les formules précédentes donne pour la consommation de vapeur les résultats suivants :

D_1 = 1,990 + 91,698 = 93,688 k. vapeur dans le simple effet.
D_2 = 1,990 + 45,849 = 47,839 — double —
D_3 = 1,990 + 30,566 = 32,556 — triple —

La consommation de charbon correspondante $\left(\frac{D}{8}\right)$ est respectivement 11,711 kil. 5,979 kil. et 4,069 kil.

La quantité d'eau évaporée étant de 90,000 kil., 1 kilogramme de vapeur aura évaporé :

Dans le simple effet	7,685 kil. d'eau.
— double —	15,052 kil. —
— triple —	22,118 kil. —

En résumant les résultats obtenus par les différents calculs ci-dessus, nous voyons que, pour élever la concentration de 1 m³ de lessive de soude caustique de 10° à 48°, il faut dépenser :

222,6 kilogr. charbon par évaporation à feu direct.
181,4 — — — chauffage indirect par la vapeur.
117,11 — — — — à la vapeur sous pression réduite dans un simple effet.
59,79 — — — — — — — dans un double —
40,69 — — — — — — — dans un triple —

Lorsqu'on opère la concentration dans un triple effet, ce qui est le cas le plus ordinaire, la consommation de charbon est par conséquent 5,3 fois moindre que celle nécessitée par l'évaporation à feu direct et 4,4 fois moindre que celle qui correspond au chauffage indirect par la vapeur, en serpentins.

Il résulte des formules précédentes que l'appareil travaillera d'autant plus économiquement que la température de la lessive pénétrant dans l'appareil sera plus élevée. On a donc intérêt à réchauffer préalablement la lessive le plus possible. Il est aussi à remarquer qu'il est préférable d'employer la vapeur à basse pression, car à tension élevée sa chaleur latente est bien plus faible (à 1 atm = 539 calories, à 8 atm = 482 calories).

Dans l'exposé qui précède, nous avons envisagé uniquement l'économie de charbon qui résulte de l'emploi des appareils à évaporer sous pression réduite et avec utilisation multiple de la chaleur.

Nous ne mentionnerons que pour mémoire les avantages qu'ils présentent, tant au point de vue de la diminution des frais de main-d'œuvre, d'entretien et de réparation, comparés à ceux nécessités par l'évaporation dans des bassines à feu direct ou chauffées indirectement par la vapeur, qu'à celui de la propreté et de la régularité du travail, qui se fait automatiquement et par continu, de l'encombrement bien moindre occasionné par ces appareils, etc.

II. — Généralités sur les appareils à évaporer sous pression réduite et avec multiple utilisation de la chaleur.

La vulgarisation des appareils à évaporer sous pression réduite, dont le principe repose sur la température inférieure à laquelle bout un liquide sous une pression moindre que celle de l'atmosphère, est due à l'industrie sucrière dont l'attention a dû, de bonne heure, se porter tout spécialement, sur l'étude des moyens économiques d'évaporation des grandes masses de jus sucré dilué qu'elle met en œuvre.

Le premier appareil basé sur ce principe a été introduit en 1813 dans les raffineries de sucre d'Angleterre par Howard qui employait déjà pour la production du vide, un condenseur barométrique à contre courant et une pompe à air sèche. Des appareils analogues ont été construits ensuite par Derosne qui employait pour la condensation un condenseur par surface, dans lequel le jus dilué servait d'agent réfrigérant, puis par Roth qui déterminait le vide sans emploi d'une pompe.

On déplaçait par la vapeur l'air contenu dans une chaudière à évaporation close et dans un grand ré-

servoir extérieur communiquant avec cette chaudière ; lorsqu'on jugeait son élimination suffisante, on supprimait l'arrivée de la vapeur et on injectait de l'eau froide dans le réservoir extérieur, ce qui déterminait un vide partiel par suite de la condensation de la vapeur ; on admettait alors la vapeur dans le double fond et dans le serpentin de chauffage de la chaudière, on la mettait en communication avec le réservoir extérieur et l'ébullition commençait à basse température, sous pression réduite. Cette disposition, qui avait pour but d'obvier aux grandes défectuosités des pompes à air de l'époque, a reçu pendant assez longtemps de nombreuses applications.

Le principe de l'utilisation multiple de la chaleur fut appliqué pour la première fois par Rillieux, qui construisit ses premiers appareils en Amérique en 1830. Leur apparition en Europe ne date guère que de 1850. La première publication les concernant a été faite par Rillieux en 1848, dans la description de ses brevets publiés par le *Patent office Report*. Depuis cette époque, ils ont été modifiés de bien des façons par Tischbein, Robert, Degrand, Walkhoff, Cecil et Derosne etc. Le mérite de leur propagation dans l'industrie sucrière française revient surtout à MM. Cail et Cie, puis aux ateliers de construction de Fives-Lille, de création plus récente.

Leur principe consiste à utiliser la chaleur latente qui se dégage du liquide que l'on évapore, et qui est généralement perdue dans les chaudières à air libre, en la faisant servir au chauffage de nouvelles quantités de liquide à évaporer, dans une ou plusieurs chaudières consécutives communiquant entre elles.

Le type le plus simple, le « double effet » comprend deux chaudières closes communiquant entre elles et dans lesquelles on détermine une diminution de pression par raréfaction de l'air à l'extrémité du système. La vapeur de chauffage (d'échappement des machines ou provenant directement du générateur) est dirigée dans la calandre verticale de la première chaudière. Cette calandre est pourvue de deux plaques métalliques horizontales percées d'orifices dans lesquels viennent se fixer les tubes d'un faisceau tubulaire présentant une grande surface de chauffe. On détermine ainsi autour de ce faisceau une chambre isolée (chambre de chauffe) occupée par la vapeur, le liquide à évaporer se trouvant à l'intérieur des tubes (il serait plus rationnel de faire passer la vapeur à l'intérieur des tubes, dans un réchauffeur tubulaire, et de faire circuler le liquide à évaporer tout autour à l'extérieur ; toutefois c'est l'inverse qui a lieu en vue de faciliter le nettoyage).

La vapeur, pénétrant dans la chambre de chauffe, s'y condense en abandonnant sa chaleur latente au liquide à évaporer, celui-ci entre en ébullition sous la pression normale de l'atmosphère où sous une pression légèrement réduite et fournit, par conséquent, une nouvelle quantité de vapeur. Cette vapeur est employée au chauffage du faisceau tubulaire de la deuxième chaudière en communication avec la première, elle produit l'ébullition de nouvelles quantités de liquide sous une pression réduite déterminée par raréfaction de l'air dans cette dernière chaudière, à l'aide d'une pompe. De nouvelles quantités d'eau se condensent dans la chambre de chauffe de la deuxième chaudière, les vapeurs provenant de l'ébullition de la lessive dans ce dernier corps, sont condensées dans un condenseur placé en avant de la pompe à air, à la sortie de la chaudière, et fournissent de l'eau chaude que l'on utilise à divers usages.

Le nombre des effets avec lesquels il convient de travailler, est déterminé, pour chaque cas particulier, principalement par la chute de température, c'est-à-dire par la différence entre la température de la vapeur de chauffage t_d et la température d'ébullition de la solution concentrée t_c qui correspond à la tension p_c dans le condenseur :

$$\Delta = t_d - t_e$$

Il est calculé pour la quantité de vapeur de chauffage dont on dispose, de manière que, dans chaque chaudière prise séparément, la chute de température ne soit pas inférieure à une limite déterminée.

On possède régulièrement les données suivantes :

V, la quantité de vapeur dont on dispose, p_d sa pression (ordinairement 1,5 atmosphères), t_d sa température (ordinairement 111° C.), L la quantité de lessive qui traverse le réchauffeur, t_a la température de la lessive à l'entrée et t_b sa température à la sortie du réchauffeur, Q la quantité d'eau qui doit être éliminée de la lessive par concentration.

On peut déterminer Q par le calcul lorsque l'on connaît le degré de la lessive avant et après la concentration, de même on peut déterminer le point d'ébullition t_c de la lessive concentrée lorsque la pression p_c dans le condenseur est connue. M. L. Kaufmann, ingénieur-directeur des établissements Neuman et Esser, à Aix-la-Chapelle, a communiqué en 1895, à la Société du district d'Aix-la-Chapelle, la formule suivante qui permet de calculer approximativement le point d'ébullition de solutions salines sous différentes dépressions (x)

$$(1000 + a)\, c = \text{H} \times 1000 + a\, x\, \text{S}$$

dans laquelle a = la quantité de sel contenu dans 1000 litres de la dissolution ; S la chaleur spécifique de ce sel, c le nombre de calories qu'il faut fournir à la quantité d'eau liquide, sous la pression correspondante, H la chaleur spécifique de l'eau = 1 (*Chemik. Zeit.*, 1895, 388).

c = 100° à 760 millimètres pression = 59,6 à 147 millimètres, t_c étant trouvé, la chute totale de température est comme nous l'avons vu plus haut :

$$\Delta = (t_d - t_c)\ ^\circ\text{C.}$$

En admettant que l'eau qui s'écoule du condenseur soit de nouveau utilisée, ou bien que l'on ait à sa disposition une quantité suffisante d'eau fraîche, on calcule la quantité de vapeur provenant de l'ébullition de la lessive qui pourra être produite, à la tension p_c, par la quantité de vapeur V dont on dispose.

Comme la chaleur de la lessive est enlevée et disparaît avec l'eau de condensation, la chaleur latente peut seule être utilisée :

Elle est, d'après Clausius, approximativement égale à :

(1) $$Wd = (607 - 0{,}708\ t_d)\ V \text{ calories}$$

Cette quantité de chaleur est employée pour élever la température de la lessive L, de t_b à t_e et pour produire, par l'ébullition de la lessive, une quantité B_x de vapeur à la température t_e.

(2) $$V\ (607 - 0{,}708\ t_d) = L\ (t_e - t_b) + B_x\ (607 - 0{,}708\ t_e)$$

et par conséquent, la quantité de vapeur produite par l'ébullition de la lessive sera :

(3) $$B_x = \frac{V\ (607 - 0{,}708 t_d) - L\ (t_e - t_b)}{607 - 0{,}708 t_e}.$$

Ce calcul détermine le choix du système. Si la quantité de vapeur de chauffage dont on dispose peut, suivant l'équation (3), développer par l'ébullition de la lessive une quantité de vapeur telle que :

$B_x \geqq Q$, il y a lieu d'employer un simple effet,

$B_x \geqq \frac{Q}{2}$, il y a lieu d'employer un double effet,

$B_x \geqq \frac{Q}{3}$, il y a lieu d'employer un triple effet,

et ainsi de suite, à condition que la consommation d'eau ne présente qu'une importance secondaire.

Mais, comme nous l'avons indiqué plus haut, le nombre des appareils dépend aussi de la chute de température dont on dispose. L'expérience a démontré que, pour que le travail s'opère dans de bonnes conditions, la chute de température ne devait pas être trop faible dans chaque appareil pris individuellement ; les considérations suivantes permettent de fixer cette limite à 15° :

1° La transmission de la chaleur s'opère d'autant mieux que l'ébullition est plus vive ;

2° Lorsque l'ébullition ne détermine pas un remous suffisant dans le liquide à évaporer, des bulles d'air et de vapeur viennent adhérer fortement contre les parois des tubes et des plaques de la chambre de chauffe, ce qui a pour effet de diminuer la transmission de la chaleur ;

3° Une vive ébullition a pour effet de diminuer les incrustations ;

4° L'ébullition est d'autant plus vive que la chute de température est plus considérable.

Lorsque le calcul précédent a démontré que la quantité de vapeur, développée par l'ébullition de la lessive, est inférieure à la quantité d'eau qu'il faut éliminer de la lessive, la chute de température étant trop faible dans un appareil pris isolément, il faudra remplacer, pour le chauffage, la vapeur d'échappement par la vapeur directe. Si l'on dispose d'une quantité suffisante de vapeur de chauffage, mais si l'alimentation d'eau est restreinte, il sera préférable de laisser échapper une partie de la vapeur à air libre et de travailler avec un ou deux appareils de plus, dans le but de réduire l'installation du condenseur.

La quantité de vapeur produite en une heure, par l'ébullition de la lessive étant $\frac{B_x}{24}$, lorsque la lessive a été suffisamment réchauffée avant son introduction dans l'appereil (ce qui doit toujours être le cas), et étant donnés :

1° R° C la chute totale de chaleur entre la température de la vapeur de chauffage et celle des vapeurs qui pénètrent dans le condenseur ;

2° r° C l'élévation du point d'ébullition de la lessive concentrée ;

3° et en admettant le coefficient de transmission pour la chaleur, par mètre carré de surface de chauffe, par heure et pour une différence de température de 1°, avec application d'une correction indiquée par l'expérience = 1200 calories, on pourra calculer la surface de chauffe totale de l'appareil à l'aide de la formule :

$$F = \frac{540\ B}{24 \times 1200\ (R - r)} = \text{environ}\ \frac{1}{50} \times \frac{B}{(R - r)}\ M^2.$$

La proportion suivant laquelle cette surface doit être répartie entre les différents corps de l'appareil varie suivant les cas ; toutefois, le calcul indique qu'il n'est pas rationnel de donner, comme on le fait souvent, exactement la même surface de chauffe aux différentes chaudières du système. Du reste, pour chaque cas particulier, il est nécessaire de se livrer à une étude spéciale très complète, en vue d'une installation rationnelle et appropriée au but que l'on se propose.

Il est à remarquer que l'augmentation du nombre des effets n'a pas pour résultat, comme on pourrait le croire, une augmenentation de la production du système, mais seulement une diminution de la consommation de vapeur, et par conséquent de charbon, ainsi que de la consommation d'eau pour la condensation.

Les dispositions les plus employés dans ces derniers temps comprennent un système de chaudières closes, dans lesquelles l'évaporation se fait sous pression réduite, la première de ces chaudières étant chauffée par la vapeur directe (ou d'échappement), les autres par les vapeurs produites par l'ébullition de la lessive dans la chaudière précédente. Suivant le nombre de chaudières qui le composent, le système est habituellement désigné sous le nom de double, triple, quadruple-effet. On a même construit dans ces derniers temps des appareils à quintuple et à sextuple-effet.

Généralement un atelier d'évaporation comprend les divers appareils suivants :

1° La ou les chaudières d'évaporation ;

2° Le condenseur ;

3° La salle des machines, avec les pompes à air et à eau et la pompe spéciale qui sert à extraire l'eau de condensation qui se produit dans la chambre de chauffe des appareils ;

4° Les réchauffeurs (calorisateurs), et, lorsqu'il se dépose pendant l'évaporation une notable quantité de sel ;

5° Les filtres où les dispositifs spéciaux pour l'évacuation automatique des sels déposés.

1. *Chaudières d'évaporation* (voir fig. 1). La chaudière proprement dite se compose de la chambre d'ébullition K, de la chambre de vapeur M et de la partie inférieure *v* dont la forme et la capacité se règlent d'après la plus ou moins grande proportion des sels qui se déposeront pendant l'évaporation. La chambre d'ébullition porte les armatures suivantes : *a*, robinet d'introduction de la lessive, *b* robinet d'évacuation de la lessive, *c* indicateur du vide, *d* robinet à beurre, *e* thermomètre, *f* trou d'homme, *g* glaces pour regards, *h* robinet d'air, *i* robinet d'eau, *k* indicateur du niveau avec l'éprouvette *l* pour prise d'essai.

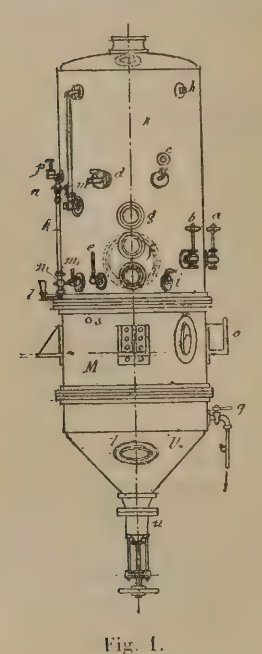


Fig. 1.

Le *robinet à beurre* sert à introduire dans l'appareil de l'huile, ou un corps gras quelconque, lorsque la formation de mousse est abondante. Si l'appareil doit travailler par continu, le robinet à air *h* est mis en communication avec un monte-jus dans lequel on détermine alternativement une pression et une raréfaction d'air. Le robinet d'eau *i* est relié à une conduite d'eau sous pression qui permet, le robinet étant ouvert, d'essayer l'appareil sous pression. L'indicateur de niveau avec l'éprouvette pour échantillon fonctionne de la manière suivante : les robinets *m m'* étant ouverts, le tube indique le niveau du liquide dans la chambre d'évaporation. Si l'on ferme *m m'* et que l'on ouvre *n n'* le liquide pénétrera dans l'éprouvette *l*, on renouvelle ce jeu de robinet jusqu'à ce que l'éprouvette soit suffisamment remplie de liquide.

Après avoir prélevé un échantillon dont on prend la densité à l'aide d'un aréomètre, on ferme *m n*, on ouvre *m'* et *n'* ce qui détermine l'aspiration du liquide de l'éprouvette dans l'appareil. Cette disposition est aussi simple que pratique, elle évite que l'appareil vienne à se salir et que de la lessive soit inutilement gaspillée.

La chambre de vapeur M reçoit une soupape *o* pour l'introduction de la vapeur, un robinet d'évacuation pour l'air, *p*, un robinet de sortie pour l'eau de condensation *q*, un trou d'homme *r* et un robinet à eau *s* qui a le même but que le robinet *i* de la chambre d'ébullition (épreuve de la chambre de vapeur sous pression). La partie inférieure *v* de la chaudière porte un trou d'homme *t*, un robinet de vidange *u* et parfois un dispositif pour l'extraction automatique des sels.

2. *Condenseur.* — La disposition du condenseur joue un très grand rôle dans l'économie d'une installation pour l'évaporation des lessives, car c'est de cet appareil que dépend en grande partie l'intensité du vide et par conséquent le bon fonctionnement de tout le système. Il importe notamment que la consommation d'eau froide soit aussi faible que possible et que la température de l'eau à la sortie du condenseur soit aussi voisine que possible de la température d'ébullition de la lessive dans le dernier corps de l'appareil.

La condensation des vapeurs produites par l'ébullition de la lessive dans le dernier corps peut s'opérer de deux manières différentes :

a) Par injection directe d'eau froide dans les vapeurs (condenseurs par injection).

b) Par refroidissement des parois extérieurs de l'appareil condenseur (condenseurs par surface).

La condensation par injection directe d'eau froide peut elle-même être réalisée de deux façons différentes :

1° Par injection directe d'eau froide dans les vapeurs, évacuation des vapeurs condensées et de l'eau employée pour la condensation, au moyen d'un tube barométrique (d'au moins 10 mètres de hauteur) ou d'une pompe à eau spéciale, et aspiration de l'air et des gaz non condensables à l'aide d'une pompe à vide sèche. Cet air provient de deux sources différentes : d'une part l'air, tenu en dissolution dans l'eau de condensation, se dégage par suite de la diminution de pression dans le condenseur, d'autre part il en pénètre de l'extérieur dans le condenseur, par défaut d'étanchéité complète des joints.

On peut déterminer approximativement la première de ces deux fractions : 100 parties d'eau à 0° et 760 millimètres de pression tiennent en dissolution 2,46 parties d'air (en volume), cette proportion est de 1,95 $^0/_0$ à 10° et de 1,7 $^0/_0$ à 20°. Sous l'influence de la dépression dans le condenseur, une proportion correspondante de cet air se dégage ; lorsque la raréfaction a atteint les 4/5 de la pression atmosphérique, c'est-à-dire que la pression n'est plus que de 152 millimètres de mercure, les 4/5 de la quantité d'air dissous se dégagent, soit une proportion de 1,6 $^0/_0$ du volume d'eau employé (à 10°). De plus, cette quantité d'air subit une dilatation proportionnelle à la dépression. Dans l'exemple choisi, cette dilatation est d'environ 4 fois le volume primitif de l'air ; il faudra donc éliminer de ce chef un volume d'air de 6,4 $^0/_0$ du volume d'eau employé.

2° Les vapeurs, condensées au moyen d'une injection d'eau froide, sont ensuite évacuées en même temps que l'eau ayant servi à la condensation, à l'aide d'une pompe dite à air humide, qui aspire également les gaz non condensables (l'air).

Dans les deux cas, l'eau est introduite dans le condenseur au moyen d'injecteurs ou de pulvérisateurs et doit être mélangée aussi intimement que possible avec les vapeurs, de manière à déterminer leur condensation.

Le choix entre ces deux modes de condensation dépend des conditions locales : lorsque la fabrique

ne se trouve pas dans une situation trop élevée par rapport à la prise d'eau, lorsque l'eau dont on dispose est suffisamment pure et que le combustible est cher, on devra employer le système de condensation avec pompe à air humide. L'économie ainsi réalisée par rapport à la condensation dite sèche ne porte pas seulement sur la pompe à eau qui devient inutile, mais aussi sur tout l'appareil, car le tuyautage de conduite au condenseur ainsi que celui qui relie le condenseur avec la pompe à air sont plus courts.

Mais, dans le cas où l'eau qui doit servir à la condensation est chargée en substances minérales et susceptible de produire des incrustations, il faudra donner la préférence à un condenseur barométrique et à une pompe à air dite sèche.

Au point de vue de l'économie de ces deux modes de condensation, relativement à la consommation de charbon, il faut considérer que, dans le cas d'une pompe sèche, la hauteur à laquelle il faut élever l'eau de condensation dépasse d'environ 10 mètres celle qui correspond à l'emploi d'une pompe humide. Par contre, le travail à fournir par cette dernière est plus considérable que celui d'une pompe sèche et nécessite, par conséquent, une plus forte consommation de charbon.

Toutefois, en considération des avantages que présente la pompe à eau sèche, notamment au point de vue de l'allègement de son travail et son fonctionnement séparé de celui de la pompe à eau, on lui donnera généralement la préférence lorsque le prix moyen du charbon de bonne qualité n'est pas trop élevé. Une pompe à vide sèche ne consomme que les 2/7 de la force motrice exigée par une pompe à air humide et, toutes proportions égales, 50 $^0/_0$ seulement de la quantité d'eau nécessitée par cette dernière.

La quantité d'eau nécessaire pour la condensation des vapeurs produites par l'évaporation de la lessive dans le dernier corps de l'appareil est assez considérable ; elle atteint environ 20-40 fois leur poids. On comprend qu'elle est d'autant plus faible que l'eau employée est plus froide, et d'autant plus grande que la température à laquelle on se propose de recueillir l'eau condensée est plus basse. Elle peut se calculer d'après la formule suivante :

$$q_1 = q\,\frac{550\,(t - t_2)}{t_2 - t_1}$$

dans laquelle q est le poids des vapeurs à condenser et t leur température, q_1 la quantité d'eau nécessaire à la condensation, t_1 sa température, t_2 la température à laquelle la condensation doit avoir lieu.

Toutefois le résultat ainsi obtenu n'est que purement théorique, car, dans la pratique, la consommation d'eau dépend naturellement aussi de la nature du condenseur.

Lorsque l'eau est injectée dans le condenseur à un degré de division insuffisant ou lorsque l'espace offert aux vapeurs à condenser n'est pas assez vaste pour leur permettre d'entrer en contact sur une grande surface avec l'eau de condensation, il faut, pour obtenir une condensation complète, consommer une quantité supérieure d'eau.

Généralement, une disposition défectueuse du condenseur a pour effet la production d'un vide insuffisant dans le dernier corps. On donne trop souvent au condenseur des dimensions trop faibles, et l'on ne saurait trop se mettre en garde contre l'inconvénient qui en résulte. Il est utile que son volume soit égal à au moins 1,4 fois, ou, mieux encore, au double de celui de la pompe à air. De plus, dans une bonne installation, on doit rapprocher autant que possible le condenseur de la dernière chaudière d'évaporation. Les effets d'une bonne condensation se traduisent par un vide relatif plus considérable dans la dernière chaudière, par une plus grande chute de température répartie entre tous les corps et par une production plus élevée de l'appareil.

La pression totale p_0 qui règne dans le condenseur se compose de deux facteurs :

1° La pression d de la vapeur qui se trouve dans le condenseur ;

2° La pression l de l'air accumulé dans le condenseur,

$$p_0 = d + l.$$

Une bonne installation du condenseur doit avoir pour effet de réaliser une pression aussi faible que possible, par les moyens les plus économiques (faible consommation d'eau et de force motrice, emploi d'une pompe à air de petite dimension).

L'une des fractions dont se compose la pression totale, — celle due à la vapeur, ne dépend, l'eau froide étant injectée à un degré de division suffisant, que de la température t' de l'eau qui s'écoule, et cette température n'est elle-même influencée que par la quantité et la température de l'eau froide consommée pour la condensation. Pour des conditions déterminées, elle a donc une valeur constante qui ne pourra être réduite. Il en est autrement de la deuxième fraction de la pression totale, — celle due à l'air, — qui ne dépend en grande partie que de la manière dont s'opère l'évacuation de l'air, c'est-à-dire du point de jonction du condenseur avec la pompe à air. Cette fraction peut être diminuée par des moyens appropriés. Tandis que, dans une installation rationnelle, la pompe à vide n'aspire dans le condenseur que de l'air, elle se trouve souvent installée de telle sorte que le mélange gazeux aspiré est constitué en majeure partie par de la vapeur, avec une faible proportion d'air seulement. Or il n'y a aucune utilité à faire aspirer de la vapeur par la pompe à air, car il ne peut en résulter aucune diminution de pression, cette vapeur étant continuellement renouvelée dans le condenseur où se régénérant par l'eau chaude : elle doit donc être complètement condensée avant d'être admise à pénétrer dans la pompe à air. On réalise très simplement ce but en faisant pénétrer la vapeur à la partie inférieure, et l'eau devant servir à la condensation à la partie supérieure du condenseur. Les vapeurs à condenser s'élèvent alors à la rencontre de la pluie d'eau froide, et l'aspiration de l'air par la pompe se fait au point le plus froid du condenseur, dans un espace où les vapeurs condensables ne peuvent subsister ou du moins ne subsistent qu'en très faible proportion.

Une telle disposition de la pompe à air caractérise la condensation dite par *contre-courant*, tandis que

la condensation ordinaire, au moyen d'une pompe à air humide peut être considérée comme une condensation par *courants parallèles*.

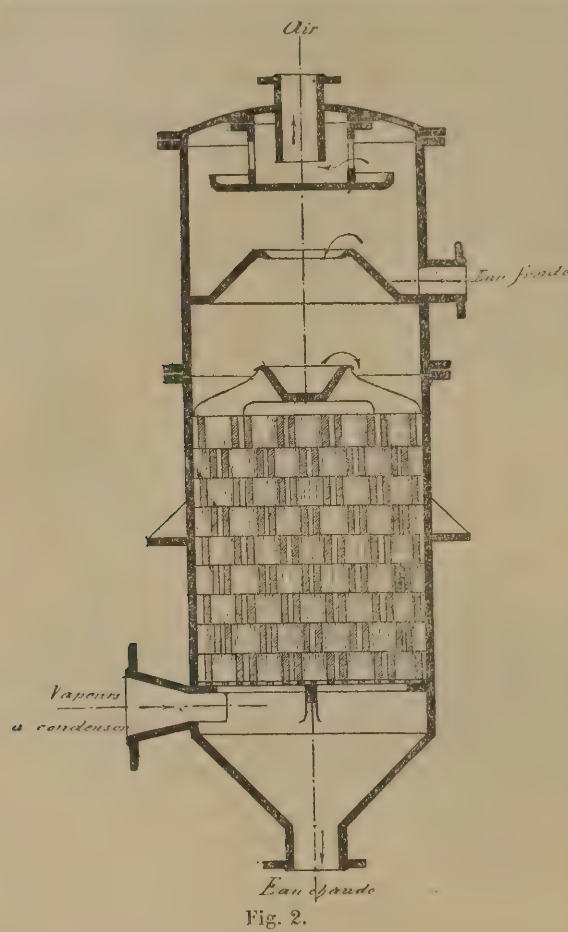


Fig. 2.

Les condenseurs de cette dernière catégorie présentent sur ceux de la première le désavantage marqué que les vapeurs à condenser pénètrent dans la partie supérieure du condenseur en même temps que l'eau qui doit servir à la condensation. Il en résulte qu'elles rencontrent d'abord l'eau la plus froide et qu'elles viennent ensuite, au fur et à mesure de leur condensation, en contact avec des quantités d'eau de plus en plus chaude, ce qui ne permet pas de réaliser une bonne utilisation de l'eau réfrigérante. Il s'ensuit que l'eau qui s'écoule à la partie inférieure de l'appareil a parfois une température inférieure à celle des vapeurs à condenser, et que l'air pénètre dans la pompe à une température assez élevée.

Les conditions sont différentes pour les condenseurs dits à contre-courant. Dans ce cas, les vapeurs pénètrent dans le condenseur par la partie inférieure, comme nous l'avons vu, et viennent, en s'acheminant vers la pompe à air, entrer en contact intime avec l'eau distribuée à la partie supérieure ; elles rencontrent ainsi d'abord les parties les plus chaudes, puis en s'élevant dans l'appareil, des parties de plus en plus froides.

La condensation ainsi réalisée est si parfaite que l'eau s'écoule du condenseur à une température très voisine de celle des vapeurs à condenser et que les gaz non condensables (l'air) prennent très approximativement la température de l'eau de réfrigération et pénètrent à cette température dans la pompe à air. Il en résulte que l'emploi d'un condenseur à contre-courant permet de donner à la pompe à air des dimensions plus petites que celles nécessitées dans le cas d'un condenseur à courants parallèles, d'autant plus qu'on emploie alors exclusivement des pompes à air dites sèches.

Un condenseur à contre-courant normalement installé doit remplir les deux conditions suivantes :

1° Sa partie supérieure, et notamment la conduite qui le met en communication avec la pompe, doivent être froides au toucher ; on est alors certain que la pompe n'aspire que de l'air, car un mélange froid d'air et de vapeur d'eau ne peut contenir que des proportions très minimes de vapeur. La dimension de la pompe à air et le travail qu'~~elle doit~~ fournir sont alors réduits à leur minimum.

2° La totalité de l'eau chaude qui s'écoule doit prendre la température qui correspond au vide déterminé dans le dernier corps de l'appareil, c'est-à-dire que la quantité d'eau à fournir doit être réglée de telle sorte qu'elle se trouve portée à cette température, dans son passage à travers le condenseur. Dans ce cas, les consommations d'eau réfrigérante et de force motrice pour l'élévation de l'eau dans le condenseur sont également réduites à leur minimum.

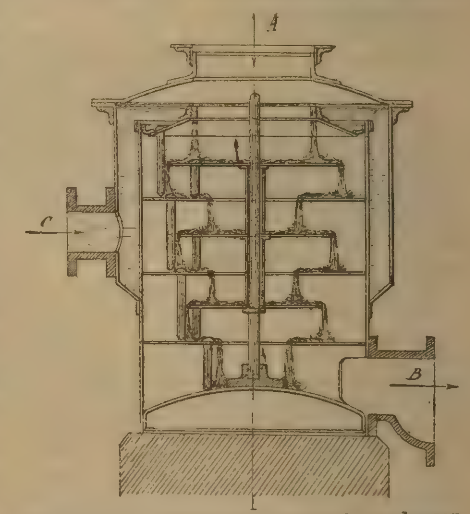


Fig. 3. — *A*, entrée des vapeurs à condenser. — *B*, communication avec la pompe à air. — *C*, entrée de l'eau de condensation.

Il existe un grand nombre de dispositifs plus ou moins efficaces pour la condensation. Parmi les condenseurs à contre-courant, nous citerons le condenseur barométrique F. Weiss (de Bâle), les condenseurs de Greiner, et de Schwager, le condenseur centrifuge de Kettler, le condenseur à chaînes de Klein et le condenseur plus récent de Kaufmann (fig. 2).

D'après les données du constructeur (Neuman Esser, à Aix-la-Chapelle) ce condenseur permet de recueillir l'eau, à la sortie de l'appareil, à une température de 60°, le vide étant de 64 centimètres de mercure, sans qu'il se produise aucune perturbation dans la marche de l'appareil.

Si donc, l'eau injectée est à la température de 15°, la quantité d'eau nécessaire pour la condensation ne sera que douze fois le poids des vapeurs à condenser, ce qui est un fort beau résultat. On compte généralement le double pour les condenseurs à injection des machines à vapeur. En présence de la température élevée des eaux d'écoulement, il sera possible d'employer, pour la condensation de l'eau à une température relativement élevée, soit jusqu'à 45°, par exemple, l'eau qui s'écoule d'un condenseur à injection d'une machine à vapeur. L'air et les gaz non condensables sont aspirés à la partie supérieure de l'appareil par une pompe à air sèche.

Le condenseur à cataracte, qui a été fréquemment employé en sucrerie, est un condenseur à injection et à courants parallèles. Son fonctionnement s'explique par la fig. 3.

Les condenseurs de cette catégorie sont très nombreux et varient dans leurs dispositions suivant les constructeurs ; on tend aujourd'hui généralement à les remplacer par des condenseurs à contre courant.

La figure 4, représente l'installation d'un condenseur barométrique à contre-courant, système Weiss. L'eau froide est élevée par la pompe M, à travers le tuyau G, dans la partie supérieure C du condenseur dans lequel elle rencontre les vapeurs à condenser qui y pénètrent par la conduite V et avec lesquelles elle entre en mélange intime. Les gaz non condensables sont aspirés par la pompe sèche à air, dans la partie supérieure du condenseur, sans qu'il puisse se produire aucun entraînement d'eau. K et K' sont deux soupapes de retenue intercalées, l'une dans le tuyau de chute de l'eau qui a servi à la condensation, l'autre dans la conduite d'aspiration des vapeurs non condensées. Le récipient F, intercalé entre la pompe M et le tuyau de refoulement G de l'eau froide, sert à retenir l'air que peut contenir l'eau de réfrigération par suite d'un défaut d'étanchéité des conduites, cet air accumulé à la partie supérieure du récipient, est évacué dans l'atmosphère par un tuyau de faible diamètre. L'eau qui a servi à la condensation est aspirée dans la fosse par la pompe centrifuge P qui l'élève à la partie supérieure d'un bâtiment de graduation à la partie inférieure duquel elle s'écoule, refroidie, dans un bassin, pour servir de nouveau à la condensation.

Les condenseurs par surface sont rarement employés dans les installations d'évaporation. Parmi ceux-ci on peut citer, en raison de l'originalité du principe sur lequel il repose, le condenseur de Theisen, recommandé par Jelinek, lorsque l'on dispose d'une quantité d'eau trop restreinte.

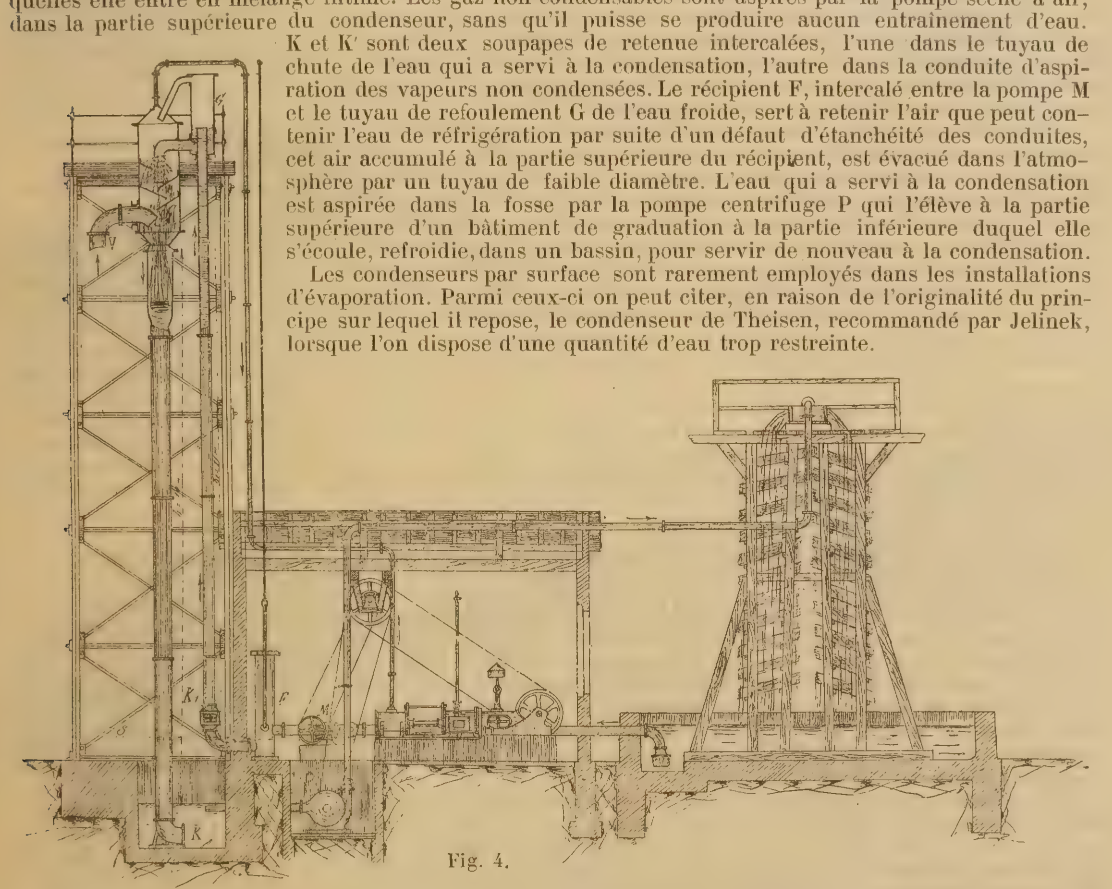


Fig. 4.

Cet appareil est basé non plus sur la simple augmentation de température de l'eau employée pour la condensation, mais sur sa volatilisation. On sait qu'un kilogramme d'eau dont la température s'élève de 1° C n'absorbe qu'une calorie, tandis que la même quantité en nécessite 635 pour sa volatilisation.

Les vapeurs qui s'échappent du dernier corps sont dirigées dans un faisceau tubulaire, disposé dans le fond d'une caisse et sur lequel on fait continuellement couler de l'eau qui se trouve ainsi réchauffée. Dans l'intervalle, entre les tubes de ce faisceau, on fait tourner un grand nombre de disques en tôle galvanisée, disposés sur un arbre horizontal, et entre lesquels on insufle de l'air qui détermine l'évaporation rapide de l'eau entraînée mécaniquement par les disques. L'évaporation ainsi produite a pour effet d'enlever aux disques leur chaleur ; eux-mêmes s'emparent à nouveau de celle de l'eau du condenseur qui a été réchauffée au contact des tubes traversés par les vapeurs qui s'y condensent. L'eau condensée et l'air sont aspirés par une pompe à air humide dans une chambre située à l'une des extrémités du faisceau tubulaire ; on obtient ainsi de l'eau pure à une température de 50° environ, et on l'utilise directement pour l'alimentation des générateurs ou pour tout autre objet. Cet appareil consomme à peine un kilogramme (plutôt 750-800 grammes) d'eau pour la condensation de un kilogramme de vapeur.

Lorsqu'on dispose de quantités suffisantes d'eau courante, il peut être avantageux d'employer un condenseur par surface que l'on installera dans une fosse intercalée dans le courant d'eau.

3. *Salle des machines*. — En supposant l'emploi d'un condenseur barométrique à injection, il faudra installer dans la salle des machines les pompes suivantes :

1° Une pompe sèche à vide, pour la raréfaction de l'air dans le condenseur. En Allemagne on emploie à cet effet, presque exclusivement, des pompes à distribution par tiroirs, système Weiss ;

2° Une pompe d'extraction pour l'eau condensée dans les caisses de chauffage. Cette eau, étant sous l'action du vide, ne peut être évacuée au moyen d'un tube barométrique lorsque les appareils n'ont pas une hauteur de chute suffisante, ce qui est généralement le cas pour les chaudières les plus rapprochées du condenseur. Pour les caisses dans lesquelles la pression est supérieure de 1/4 à celle de l'atmosphère, l'évacuation de l'eau condensée peut s'opérer simplement à l'aide d'un purgeur ;

3° Une pompe pour élever l'eau froide au condenseur. Lorsque l'eau qui a servi une première fois à la condensation doit être réemployée pour le même usage, on la refroidit préalablement en la faisant passer à travers un bâtiment de graduation, ou dans une touraille de refroidissement, avec tuyères de pulvérisation système Kœrting : il faut alors installer une pompe supplémentaire pour élever l'eau au sommet de ces appareils ;

4° Une pompe à lessive pour l'alimentation des chaudières. Il est utile de l'installer même dans le cas où la première chaudière pourrait s'alimenter par simple aspiration, car elle sert de régulateur pour l'admission de la lessive. Enfin, on peut installer une cinquième pompe pour l'extraction de la lessive concentrée dans la dernière caisse. Dans une grande installation, il convient de disposer sur le même massif un moteur actionnant à la fois quatre pompes : deux pour le mouvement des lessives et deux pour l'extraction des eaux de condensation.

4. *Réchauffeur*. — On intercale ordinairement, en avant du condenseur, dans la conduite de dégagement des vapeurs produites par l'ébullition dans le dernier corps, un réchauffeur tubulaire qui sera traversé par la lessive faible avant son entrée dans la première chaudière, et qui fonctionne en même temps comme vase de sûreté, en retenant la mousse et les particules de lessive entraînées mécaniquement. Il convient de lui donner de grandes dimensions, car son bon fonctionnement diminuera sensiblement la consommation de vapeur et la consommation d'eau froide dans le condenseur. Cette installation est particulièrement utile lorsque l'eau d'injection pour la condensation est coûteuse ou lorsqu'on est limité pour sa quantité, ou bien encore dans le cas où la lessive faible pénétrerait froide dans l'appareil. On dispose le ou les réchauffeurs de préférence de telle sorte que l'eau condensée puisse être évacuée automatiquement au moyen d'un tube barométrique, par exemple sur la même charpente que le condenseur. On évite ainsi l'emploi d'une pompe spéciale qui serait nécessaire pour l'extraction de l'eau condensée, si le réchauffeur était placé au niveau du sol.

5. *Filtres*. — Pour séparer la lessive concentrée des matières solides qu'elle peut contenir en suspension, on emploie généralement, lorsque l'appareil n'est pas muni d'un système d'extraction automatique des sels déposés pendant la concentration, des sucettes, dans lesquelles la couche filtrante est constituée par une garniture de sable, de calcaire concassé ou de coke reposant sur un faux fond perforé.

III. — Application des appareils a évaporer sous pression réduite a l'industrie des produits chimiques

Dale paraît être le premier qui ait songé à utiliser la chaleur latente de la vapeur pour l'évaporation des lessives salines. Son procédé, breveté en 1859 et appliqué dans la fabrique de Roberts, Dale et Cie, à Warrington (Angleterre), consistait à remplacer l'eau dans l'alimentation des générateurs par une lessive de soude caustique faible. La lessive était concentrée dans la chaudière jusqu'à une densité de 1,25 (environ 28° Baumé) ; la vapeur dégagée par l'ébullition était dirigée dans le serpentin de chauffe d'une deuxième chaudière à évaporer sous pression réduite, et la vapeur produite dans cette deuxième chaudière était encore utilisée pour le chauffage d'une troisième, la pression allant décroissant d'une chaudière à l'autre.

L'évaporation de lessives caustiques dans les générateurs présente l'inconvénient de donner lieu à une abondante production de mousse lorsqu'on atteint un certain degré de concentration. On l'évite en disposant dans la chaudière, au-dessus du coup de feu, un entonnoir en fonte dont la pointe est dirigée vers le haut et dont les bords ne se trouvent en contact avec les parois de la chaudière qu'en un nombre restreint de points : la mousse et le dégagement de bulles gazeuses se produisent en majeure partie au-dessous de l'entonnoir et en s'élevant dans le col de l'entonnoir, elles entraînent des parties liquides qui s'écoulent par la partie supérieure et abattent la mousse en retombant sur le liquide en ébullition.

Cette méthode de concentration ne peut convenir que pour des lessives parfaitement désulfurées, car en présence de sulfures alcalins, la tôle du générateur est fortement attaquée ; en outre, il faut avoir soin de ne pas dépasser le degré de concentration auquel les sels étrangers commencent à se déposer.

En France, l'emploi des appareils à multiples effets, pour la concentration des lessives de soude, a été breveté en 1881 par M. J Buffet, à l'époque administrateur délégué des établissements Malétra, de Rouen, en vue de la fabrication des cristaux de soude. Les lessives faibles, à 16°-20° Baumé, provenant du lessivage de la soude brute Le Blanc (contenant 115 à 120 grammes Na^2CO^3 et 45-50 grammes NaOH par litre), après avoir été convenablement désulfurées, étaient évaporées dans des chaudières en fer, d'une disposition analogue à celle des triples effets de sucrerie, sous une dépression correspondant à une température d'ébullition de la lessive de 50°. Les liqueurs carbonatées pour cristaux étaient évaporées jusqu'à 36° ; la concentration des lessives caustiques ne dépassait pas 28° à 33° Baumé, degré auquel il ne se dépose pas encore beaucoup de sel. L'appareil continu comprenait quatre caisses à évaporation sous pression réduite. Chacune des deux premières de la série recevait alternativement la lessive faible qui s'écoulait ensuite, soit dans l'une, soit dans l'autre des chaudières suivantes dont la partie inférieure évasée servait de réservoir collecteur pour les cristaux déposés qui étaient retirés de temps à autre par

une porte. Cette installation fonctionnait en 1881 aux établissements Malétra de Petit Quevilly; toutefois, les cristaux qu'elle produisait étaient de qualité inférieure, sans doute parce que toutes les impuretés de la lessive cristallisaient en même temps que le carbonate de soude au lieu d'être éliminées dans les eaux-mères; aussi le système fut-il bientôt abandonné (*Chem. Ind.*, 1882-111).

En Allemagne, le premier industriel qui ait appliqué les appareils à évaporer sous pression réduite et à multiples effets pour la concentration des dissolutions salines est L. Wuestenhagen, à Hecklingen, près Stassfurt. La disposition primitive, brevetée par lui (brev. all. n° 14,015, 1880), consistait à diriger dans le faisceau tubulaire d'une caisse à évaporer, dans laquelle on faisait le vide, la vapeur dégagée par l'ébullition de la solution saline dans des chaudières closes, après l'avoir toutefois surchauffée par son parcours dans une série de tubes chauffés par les gaz du foyer avant leur passage dans la cheminée. L'appareil servait à l'évaporation de solutions de chlorure de potassium (*Chem. Ind.*, 1881-254).

Cette disposition, qui a reçu successivement de nombreux perfectionnements, a été décrite par J. Dannien (*Zeit f. angew., Chem.* 1892-480) dans sa forme la plus moderne, telle qu'elle est généralement adoptée dans les usines de la région de Stassfurt pour l'évaporation des solutions de chlorures de potassium et de magnésium, de sulfate et de carbonate de potasse. La solution faible est soumise à une évaporation préliminaire dans deux ou trois chaudières préparantes, chauffées à feu direct par les flammes d'un foyer extérieur et munies intérieurement de trois tubes de chauffage dont deux servent au retour de flamme (chaudières de Precht). Ces chaudières sont recouvertes d'un dôme et entourées de maçonnerie ; la vapeur, qui s'en échappe, avec une pression de 0,3 atmosphère en excès sur la pression atmosphérique, est dirigée indifféremment dans le faisceau tubulaire d'un système de deux caisses horizontales fonctionnant comme double effet, mais pouvant alternativement communiquer, par le condenseur, avec la pompe à air.

L'alimentation des caisses s'effectue très simplement, sous l'influence du vide déterminé dans l'appareil par la pompe à air par aspiration de la lessive partiellement concentrée et chaude dans les chaudières préparantes placées à un niveau inférieur à celui des caisses. Une vive ébullition de la lessive prévient l'incrustation des tubes ; le sel déposé qui se rassemble dans le fond de la caisse est évacué périodiquement par des ouvertures ménagées sur le devant de l'appareil et tombe dans un filtre. La pratique a indiqué qu'il faut, pour ce genre de travail, préférer les chaudières horizontales aux chaudières verticales, car elles offrent plus de surface pour le rassemblement du sel dans le fond de la caisse.

Le premier appareil à évaporer les solutions salines sous pression réduite, *avec évacuation continue du sel déposé pendant la concentration*, a été breveté en 1885 par la société « Kaliwerke Aschersleben » (brev. all. n° 34,034, 1885). Dans cet appareil, la lessive concentrée, mélangée au sel déposé, s'écoule continuellement par la partie inférieure de la chaudière à évaporer, malgré l'influence du vide qui règne dans la caisse à la surface du liquide. A cet effet, l'appareil est combiné avec un tuyau barométrique de vidange dont l'extrémité inférieure plonge dans un réservoir collecteur ; ce tuyau est entouré d'un manchon de chauffe pour le préserver du refroidissement. Comme, par suite des variations de pression dans la chaudière, l'écoulement de la solution saline ne pourrait s'opérer régulièrement, on règle continuellement la hauteur de la colonne liquide barométrique d'après la pression existant dans la caisse à évaporer, ce qu'on réalise en faisant varier le niveau du liquide dans le réservoir collecteur. On obtient ce résultat en élevant ou en abaissant soit le réservoir collecteur lui-même, soit le tuyau d'écoulement dont ce réservoir est pourvu. A cet effet, on peut le terminer en col de cygne et rendre sa partie coudée rotative autour de l'extrémité droite pénétrant dans le récipient, ou bien employer un tuyau vertical coulissant dans un presse étoupe (*Chem. Zeit.* 1886-210).

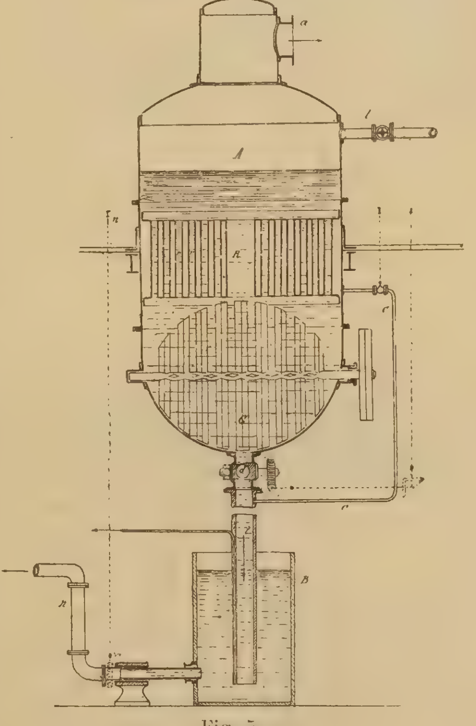


Fig. 5.

La figure 5 représente la disposition de cet appareil. La chaudière A est reliée à l'aide de la tubulure *a* avec la pompe à air, la lessive pénètre dans l'appareil par le tuyau *b*. Le robinet *d* peut être manœuvré au moyen d'un engrenage (tracé en pointillé dans la figure) afin d'éviter que, par suite de perturbations dans la marche de l'appareil, la chaudière ne vienne accidentellement à se vider. Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, la hauteur du tuyau de décharge *i*, entouré d'un manchon pour le chauffage, doit être réglée de manière que la colonne liquide soit en équilibre avec la pression extérieure; lorsque l'appareil comprend plusieurs chaudières, elle doit donc varier de l'une à l'autre suivant la pression correspondante. L'eau condensée dans le manchon de chauffe *i* s'écoule par *l* ; le niveau de la lessive dans le récipient B est réglé à l'aide du tuyau d'écoulement *n*, mobile en *w* autour de son axe. L'appareil fonctionne de la manière suivante : le robinet *d* étant ouvert, la lessive introduite dans B s'élève dans la chaudière par la partie inférieure sous l'action du vide déterminé par la

pompe à air en *a* ; on donne accès à la vapeur de chauffage, et, le liquide ayant atteint le niveau qui correspond à la pression, on met en mouvement le malaxeur G : on dirige un courant d'eau chaude et de vapeur dans la double enveloppe de *i* et on règle l'ouverture du robinet du tuyau d'admission de la lessive *b* de manière à assurer une affluence régulière et continue dans la chaudière.

La lessive circule continuellement dans A à travers les tubes de chauffage *r* et le tuyau central R, de telle sorte que la solution la plus dense, mélangée aux sels déposés, tombe au fond de la chaudière dans laquelle elle est maintenue en agitation continuelle par le malaxeur G et est finalement déchargée, par le tuyau *i*, dans le réservoir collecteur B duquel elle est évacuée par *n*. Comme nous l'avons vu, on peut modifier à volonté l'inclinaison de ce tuyau de manière à faire varier la hauteur de la colonne liquide suivant les variations de pression dans la caisse, ce qui permet d'assurer la régularité de l'écoulement (*Wagnier Fischer Jahresb.*, 1886-396).

Les figures 6-8, représentent l'appareil breveté par Sigismund Pick, à Szezakowa (Galicie) (brev. all. n° 55.316. 1890). Une chaudière verticale à évaporer sous pression réduite communique par sa partie inférieure de forme conique A avec un récipient filtreur d'une disposition très simple : il consiste en une chambre supérieure C, qui reçoit les sels déposés, en un tamis filtrant G, et en une partie inférieure H, dans laquelle se rassemble la lessive filtrée. Cette disposition fonctionne de la manière suivante : l'air ayant été raréfié dans la chambre C, au moyen d'un tuyau qui le met en communication avec la partie supérieure de la chaudière, on ouvre la valve B et on fait tomber dans la chambre C le sel qui s'est déposé dans le fond conique A de la caisse à évaporer ; puis on ferme la valve B et on admet l'air par le robinet E. La lessive se sépare du sel par filtration sous pression réduite et retourne dans la chaudière, sous l'influence du vide, par le tuyau de communication mentionné plus haut. Le robinet F permet d'aspirer de l'eau, de la lessive et de l'air chaud pour laver et sécher les sels recueillis sur le filtre. La vidange s'opère par la porte M (*Chemik. Zeit.*, 1895, p. 375).

Un autre type d'appareil à évaporer sous pression réduite, primitivement destiné uniquement à l'évaporation du jus sucré, mais qui a reçu dans ces

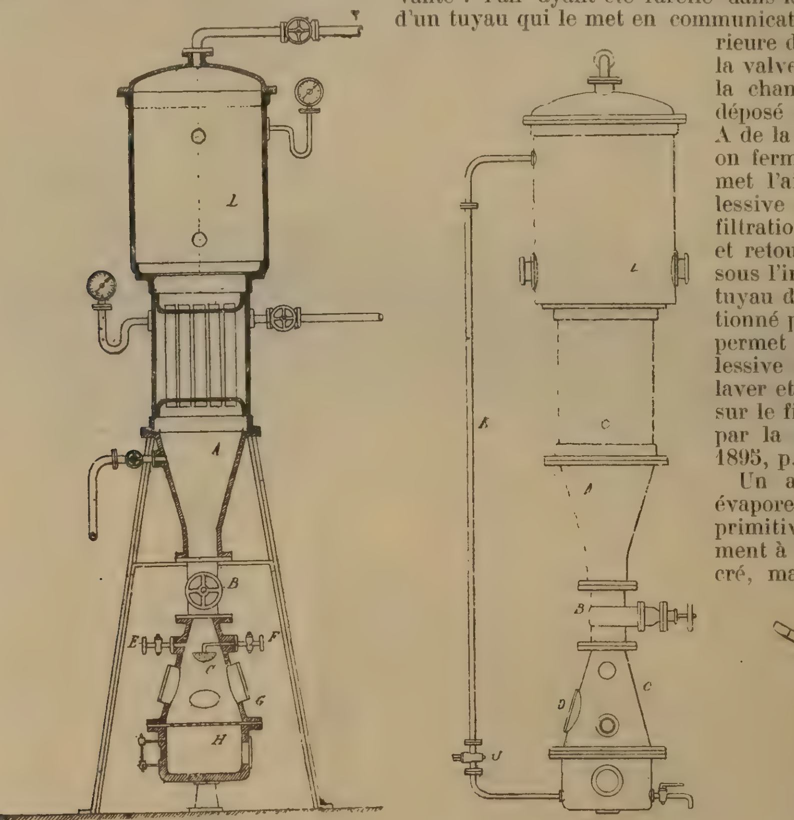


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

dernières années d'assez nombreuses applications dans l'industrie des produits chimiques, notamment en Angleterre et en Écosse, pour la récupération des alcalis dans la fabrication des pâtes à papier, est le *multiple effect evaporator* breveté en 1888, par A. Chapman (brev. angl., n°s 1,752 et 2,511) et construit par MM. Fawcett Preston et Cie à Liverpool.

Il a été décrit dans la *Sucrerie Indigène*, tome XXVII, page 18.

Les chaudières à évaporer, au nombre de trois ou de quatre, sont mises en communication au moyen de siphons dont la longueur et le diamètre sont calculés de manière à obtenir une circulation continuelle et automatique de l'eau de condensation, dont la chaleur est utilisée, et de la lessive qui traverse, sans y séjourner, les tubes d'évaporation : la lessive introduite dans le fond de la chaudière s'élève rapidement à travers les tubes de chauffage et, arrivée à la partie supérieure, s'écoule dans le fond de la chaudière suivante par un tube surmonté d'un entonnoir qui débouche un peu au-dessus de la plaque tubulaire supérieure. Ce tube traverse la chambre de chauffe, se prolonge d'environ 30 centimètres au-dessus de la partie inférieure de la chaudière, et pénètre ensuite dans le fond de la caisse suivante. L'eau chaude, condensée dans la première caisse, s'écoule, au moyen d'un siphon renversé, dans l'espace intertubulaire de la chaudière suivante, et contribue ainsi au chauffage. La circulation de la lessive à travers les caisses est très rapide et le rendement de l'appareil est considérable.

D'après le Dr Lunge (*Handb. der Soda industrie*, 2e édition allem., II-661), les rendements suivants auraient été obtenus à la *Hendon Paper Works*, près Sunderland, à l'aide d'un quadruple effet : l'appareil a concentré 200.000 gallons de lessive résiduelle ayant une densité de 1,027 (4° Baumé) à la température de 71° (soit 933,2 tonnes) et a produit 29.370 gallons à la densité de 1.232 (27° Baumé et à la température de 52° (soit 164,4 tonnes) avec une dépense de 20 tonnes 11,75 quintaux (= 20.930 kilogrammes) de charbon, 1 kilogramme de charbon a donc évaporé :

$$\frac{933,2 - 164,4}{20,930} = 36 \text{ kil., } 7 \text{ d'eau.}$$

Ce rendement élevé est principalement dû, d'après les constructeurs, à l'utilisation de la chaleur contenue dans les eaux de condensation.

Parmi les appareils basés sur le principe de l'évaporation à effets multiples qui, dans ces derniers temps, ont reçu de très nombreuses applications dans l'industrie des produits chimiques, il convient de citer tout spécialement le concentreur *Yaryan* dont l'inventeur est M. Homer Taylor Yaryan, manufacturier à Toledo, qui l'a breveté en 1886 en Amérique. Depuis cette époque, cet appareil a reçu, dans sa construction, de nombreux perfectionnements qui en font actuellement un des appareils les plus parfaits et les plus puissants du genre.

Il se différencie essentiellement des triples-effets ordinaires de sucrerie en ce qu'il permet une circulation méthodique et très rapide des liquides à concentrer. Il consiste, dans ses parties principales, en une série de chaudières cylindriques (dont le nombre est proportionné à celui des effets que l'on se propose d'obtenir) disposées soit horizontalement les unes à côté des autres, soit superposées en une ou deux colonnes, munies intérieurement d'un système de tubes, réunis par leurs extrémités en serpentins, et dans lesquels circule la liqueur à concentrer. Ces tubes, chauffés extérieurement par la vapeur répandue dans l'espace cylindrique, servent les uns au chauffage préliminaire, les autres à l'évaporation du liquide.

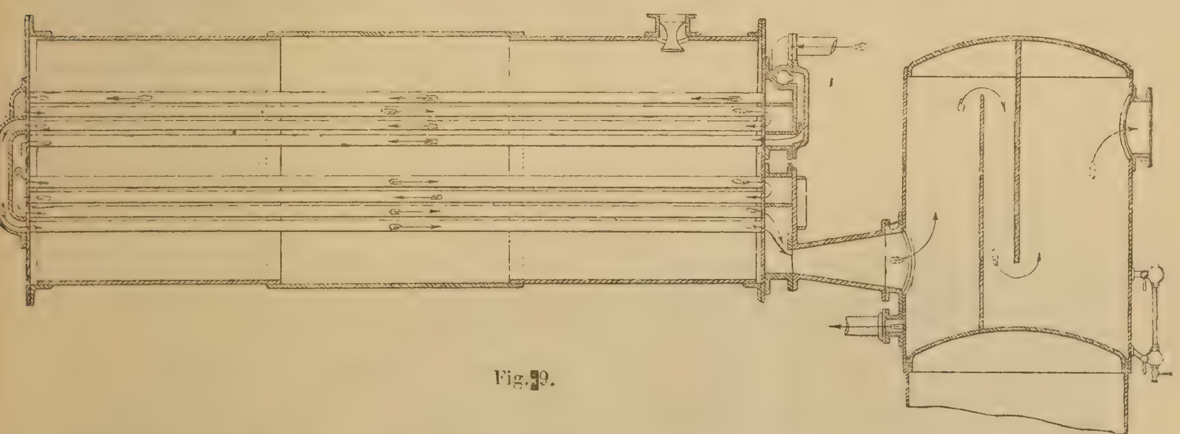


Fig. 9.

Une autre disposition de l'appareil, adoptée surtout pour les appareils d'une grande puissance de production, consiste à placer les tubes de chauffage, non plus dans l'intérieur des chaudières, mais extérieurement, dans les cylindres spéciaux, analogues aux réchauffeurs de sucrerie, et qui sont traversés par la liqueur à concentrer avant son introduction dans les tubes d'évaporation des chaudières. La lessive faible est amenée dans l'appareil en petit courant continu au moyen d'une pompe ; les tubes d'évaporation sont fixés dans des plaques tubulaires recouvertes d'une porte cellulaire mobile ; un tiroir règle l'admission régulière et simultanée de la lessive dans tous les tubes d'évaporation.

Chaque chaudière communique avec un *séparateur*, c'est-à-dire avec un espace cylindrique clos garni intérieurement de deux diaphragmes contre lesquels vient frapper le mélange de liquide partiellement concentré et de vapeur, au sortir des tubes d'évaporation. Le liquide se réunit dans le fond du cylindre et la vapeur s'échappe par la partie supérieure pour se rendre dans le corps cylindrique de la chaudière suivante. Cette disposition est indiquée en coupe par la figure 9. Les séparateurs sont superposés en colonne verticale sur le côté des chaudières, le dernier d'entre eux, au bas de la colonne, est en relation avec la pompe à air par l'intermédiaire du condenseur ; entre le dernier séparateur et le condenseur on intercale un vase de sûreté pour retenir les parties de lessive concentrée qui pourraient être entraînées mécaniquement.

L'appareil est desservi par une série de pompes, généralement actionnées par la même machine : pompe à air, pompe d'alimentation en lessive faible, pompe d'extraction de la lessive concentrée et pompe d'extraction de l'eau condensée dans les divers espaces intertubulaires et accumulée dans la dernière chaudière (chaudière inférieure) de la série. Le tuyau de sortie de la pompe d'extraction du liquide concentré est pourvu d'une soupape qui permet de renvoyer au réservoir d'alimentation le liquide qui aurait été tiré à un degré de concentration insuffisant. Le réservoir d'alimentation est muni d'un flotteur qui a pour but d'assurer un niveau constant pour l'aspiration de la pompe.

Le condenseur est quelquefois un condenseur à surface, mais plus généralement un condenseur à injection ou un condenseur barométrique. Au-dessus de chaque chaudière se trouve un tuyau d'échappement pour l'air et les gaz non condensés, qui les dirige dans un tuyautage relié au condenseur.

En marche normale, la pression de la vapeur autour des tubes de la première caisse ne doit pas dépasser 3 kilogrammes au maximum ; elle doit être très constante, ce que l'on obtient facilement en faisant passer la vapeur directe de la chaudière à travers un détendeur : du reste, la chaudière supérieure dans laquelle arrive la vapeur directe du générateur et la vapeur d'échappement de la machine actionnant les pompes est pourvue d'une soupape de sûreté qui doit être réglée de manière à être soulevée et à avertir par un sifflement lorsqu'accidentellement la pression dépasse 3 kilogrammes. Le vide dans le condenseur relié à la pompe à air doit être aussi parfait que possible : 690 à 700 millimètres. L'expérience a démontré que les meilleurs résultats, au point de vue de l'économie du combustible, sont obtenus lorsque l'appareil fournit le maximum de sa production.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : la lessive faible, prise par la pompe, avec une vitesse réglable à volonté, dans le réservoir d'alimentation, est d'abord refoulée à travers les tubes de chauffage placés sur le côté, à l'intérieur des cylindres (ou, suivant le cas, dans les réchauffeurs spéciaux) et s'élève de la chaudière inférieure, en passant à travers tous les tubes de chauffage, dans la chaudière supérieure qui est la plus chaude, puisqu'elle reçoit la vapeur directe ; elle y pénètre à la température de l'ébullition et est déchargée dans une petite chambre, derrière la porte de recouvrement de la plaque tubulaire, d'où elle est refoulée dans les tubes d'évaporation de la première rangée.

Pour régler l'alimentation dans cette première chaudière, on ouvre la valve d'admission un peu plus qu'il n'est nécessaire dans les chaudières suivantes pour lesquelles il suffit que le liquide apparaisse dans les tubes de niveau du séparateur. Après avoir traversé toute la série de tubes, la lessive partiellement concentrée, mélangée avec la vapeur dégagée pendant l'ébullition, vient se déverser dans le premier séparateur : la vapeur s'échappe par la partie supérieure et vient se répandre à l'intérieur de la deuxième chaudière, tandis que la lessive pénètre de la même façon que précédemment dans les tubes à évaporation de cette chaudière après avoir traversé une toile métallique destinée à retenir les particules solides, fragments de tartre détachés, etc., qui auraient pu être entraînées.

La lessive et la vapeur continuent ces mêmes parcours jusque dans le dernier séparateur au sortir duquel la vapeur se dirige vers le condenseur, tandis que le liquide concentré est extrait par la pompe. L'eau condensée dans toutes les caisses vient s'accumuler dans la dernière, de laquelle elle est extraite par une pompe ; le tuyau reliant la chaudière à cette pompe est pourvu d'une disposition permettant de prélever un échantillon du liquide, afin de s'assurer qu'il est constitué par de l'eau distillée pure et que, par conséquent, la séparation de la lessive et de la vapeur a été complète dans les séparateurs.

En marche normale, dans un appareil à quadruple effet, lorsque la vapeur employée au chauffage a une pression de 3 kilogrammes, la pression est d'environ 1 kilogramme dans la première chaudière et le vide atteint respectivement 130, 420 et 670 millimètres dans les chaudières suivantes. Une diminution de pression dans la seconde caisse est généralement l'indice d'incrustation des tubes d'évaporation de la première caisse. Il importe de n'alimenter l'appareil qu'avec des lessives propres, exemptes de matières solides en suspension. Après chaque arrêt de l'appareil, toutes les vingt-quatre heures si l'appareil est en marche continue, il convient de procéder au lavage des tubes, ce qui s'opère très facilement en refoulant de l'eau chaude à travers ces tubes, au moyen de la pompe d'alimentation. Cette opération, bien conduite, ne produit qu'une petite quantité de lessive faible. Lorsque le rendement de l'appareil diminue, il faut en chercher la raison dans l'incrustation des tubes par suite du dépôt de sels pendant l'évaporation.

Il faut alors les gratter et les brosser ; on peut aussi casser les incrustations en dirigeant à travers les tubes un courant de vapeur jusqu'à ce que la pression atteigne 1-1,5 kilogramme dans toutes les chaudières, on maintient cette pression pendant une dizaine de minutes, on retire ensuite la vapeur et on refoule de l'eau froide à travers les tubes jusqu'à ce qu'elle sorte froide de l'appareil ; on arrête alors l'introduction de l'eau et on vide l'appareil.

En répétant cette opération plusieurs fois, s'il est nécessaire, on aura raison des incrustations les plus dures et on obtiendra un nettoyage parfait. On peut aussi faire un lavage à l'acide chlorhydrique étendu.

En vue du lavage et du nettoyage, chaque chaudière est pourvue d'un tuyautage spécial pour l'eau et la vapeur, de manière à permettre de nettoyer à volonté les tubes de chaque chaudière isolément.

Les figures 10 et 11 représentent, en élévation et en plan, la disposition d'un appareil Yaryan d'une grande puissance évaporatoire construit par la *Mirless Watson and Yaryan Company L^td* dans ses ateliers de Scotland street, à Glasgow, et installé par les soins de MM. Wilson et Clyma, de Lille, agents généraux de cette Compagnie en France, dans la soudière de MM. Solvay et Cie, à Varangéville. La figure 9 représente une coupe à travers une chaudière à évaporer et son séparateur. L'appareil est destiné à l'évaporation et à la concentration des lessives de soude caustique. C'est un sextuple-effet comprenant par conséquent six chaudières à évaporation G_1-G_6 et six réchauffeurs extérieurs, H_1-H_6, traversés par la lessive faible avant son introduction dans les caisses à évaporer Les six chaudières sont disposées, dans le sens de leur longueur, en deux colonnes verticales de trois effets chacune ; il en est de même des réchauffeurs. La lessive faible, aspirée par la pompe d'alimentation C dans le réservoir B, est refoulée dans les tubes du réchauffeur H_6, au bas de la colonne de droite, dans lequel elle est chauffée par la vapeur provenant de l'ébullition dans la cinquième caisse et par l'eau condensée dans le sixième effet ; puis elle s'élève dans les deux réchauffeurs suivants de cette colonne, passe dans le réchauffeur supérieur de la colonne de gauche et descend dans le dernier réchauffeur, H_1, de la série. Après avoir effectué ce parcours à travers les réchauffeurs, la lessive, portée à la température de l'ébullition ou à une température voisine, pénètre dans le faisceau tubulaire de la caisse inférieure de gauche qui constitue le premier effet ; il est chauffé par la vapeur directe du générateur et par la vapeur d'échappement de la machine qui actionne les pompes. Au sortir des tubes d'évaporation de cette chaudière, la lessive, après avoir traversé le premier séparateur I au bas de la colonne de gauche, doit s'élever dans la deuxième, puis dans la troisième chaudière de la colonne : cette ascension est déterminée par la diffé-

rence de pression qui règne entre la première caisse et les deux caisses suivantes et qui est due, d'une part à la pression de la vapeur directe de la chaudière dans la première caisse, de l'autre à la raréfaction de l'air, exercée dans le condenseur final. Au sortir du troisième effet, la lessive, partiellement concentrée, passe dans la quatrième caisse, au sommet de la colonne de droite, puis elle descend dans les deux caisses suivantes et est finalement soutirée au degré de concentration voulu dans le dernier séparateur au moyen de la pompe R.

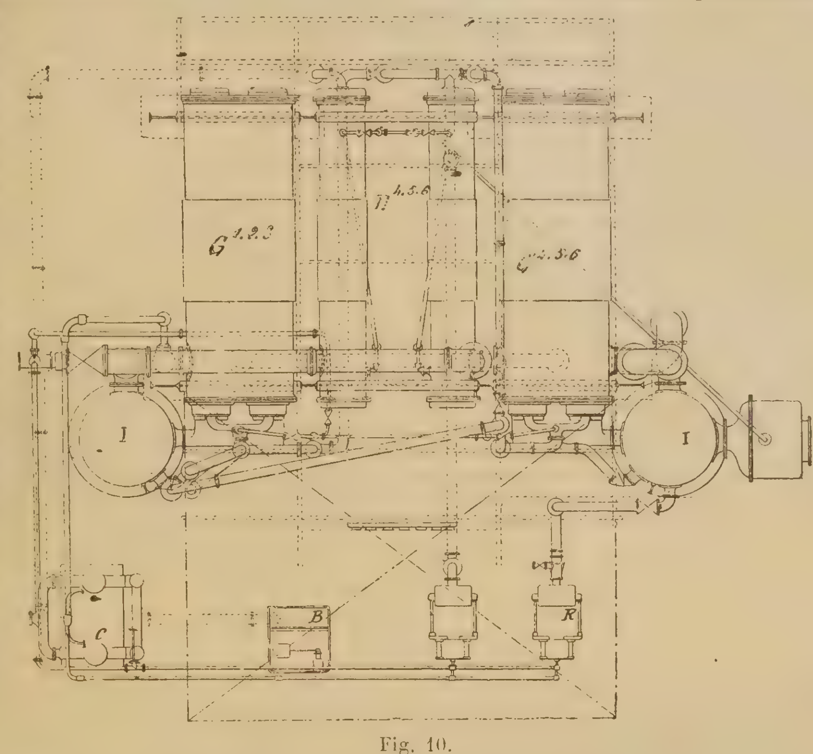


Fig. 10.

L'appareil a été construit pour la concentration d'environ 600 tonnes de lessive de soude caustique de 16° à 30° Baumé par vingt-quatre heures, ce qui correspond à une évaporation d'un peu plus de 300 tonnes d'eau. On a garanti le rendement de 4 à 1, c'est-à-dire que une partie de vapeur provenant du générateur et condensée dans la première caisse doit évaporer 4 parties d'eau. Il en résulte que si 1 kilogramme de charbon produit 8 kilogr. de vapeur vive dans la chaudière, ce même kilogramme de charbon évaporera $8 \times 4 = 32$ kilogrammes d'eau dans le concentreur. La vapeur nécessaire pour actionner les différentes pompes annexées à l'appareil et celle employée pour le chauffage préliminaire de la lessive, jusqu'à la température d'ébullition, sont comprises dans cette consommation. Il résulte d'expériences soignées que le rendement moyen obtenu dans la pratique a été supérieur à la garantie donnée.

Fig. 11.

D'après M. Hochstteter qui, en 1894, a publié une étude fort intéressante sur la première application en France du concentreur Yaryan pour l'évaporation de la lessive de soude caustique à l'usine de la Madeleine-les-Lille (anciens établissements Kuhlmann), la vaporisation constatée a été de 22,500 kil. par kilogramme de charbon évaporant 7 kilogrammes au générateur : l'appareil employé était un quadruple effet composé de quatre caisses cylindriques de 5 mètres de longueur sur 0,50 m. de diamètre, munies chacune de dix tubes longitudinaux en fer ; la vapeur était admise dans la première caisse

sous une pression de 2 kilogrammes, et le vide, dans le quatrième séparateur, atteignait 700 millimètres; l'appareil a évaporé 1.200 kil. d'eau par heure et a concentré la lessive de 17° 18° Baumé à 28°-30° C, à 32° Baumé et 60° C; l'eau distillée ne contenait que des traces d'alcali et avait 72° C; la température de l'eau du condenseur était en moyenne 27°. En quadruple effet, la garantie donnée par les constructeurs de l'appareil est de 3 kilogrammes d'eau évaporée par kilogramme de vapeur fourni, c'est-à-dire une vaporisation de $3 \times 8 = 24$ kilogrammes d'eau par kilogramme de charbon, si le générateur donne un rendement de 8.

Les applications de l'appareil Yaryan, primitivement employé uniquement en Amérique pour l'évaporation des jus sucrés, sont aujourd'hui très nombreuses dans l'industrie chimique. Une des premières applications qui en a été faite, en dehors de la sucrerie, a été en vue de la production de l'eau douce, par la distillation de l'eau de mer, à Perim, dans la Mer Rouge.

L'appareil employé est un sextuple effet, avec condenseur à grande surface et deux réchauffeurs tubulaires. Le rendement, constaté dans des expériences très sérieuses, a été de 40 kilogrammes d'eau distillée par kilogramme de houille dosant 12-13 % de cendres. Cette application du concentreur Yaryan est des plus intéressantes pour la marine, en raison de l'économie et de la facilité avec laquelle elle permet de réaliser la production de l'eau douce sur les navires et dans les colonies.

Parmi les autres applications de l'appareil, sanctionnées par la pratique, en dehors des sucreries, glucoseries, distilleries, etc., il y a lieu de citer la récupération des alcalis dans la fabrication de la pâte à papier, la préparation du lait condensé et de l'extrait de viande, la concentration des eaux glycérineuses des stéarineries et des savonneries, la fabrication des colles et de la gélatine, et enfin une application nouvelle : l'évaporation des eaux minérales, en vue de l'obtention des sels qu'elles contiennent. La Compagnie fermière de Vichy a fait installer récemment à cet effet un sextuple-effet système Yaryan, dans lequel l'eau minérale est évaporée jusqu'à 30° Baumé ; les sels sont ensuite retirés par cristallisation.

Cette installation a été complétée depuis peu par l'installation d'une chaudière système Neuman et Esser, avec séparation automatique des sels déposés (qui sera décrite plus bas), dans laquelle s'opère l'évaporation finale, avec péchage des sels, ce qui supprime les cristallisoirs. L'eau de Vichy contenant en moyenne 6 kilogrammes de sel par M³, l'évaporation est de $\frac{994}{1{,}000}$; la consommation de charbon a été ainsi réduite au quinzième de ce qu'elle était auparavant.

Signalons enfin un mode d'application qui présente une économie sérieuse dans certains cas spéciaux : il consiste à ne marcher qu'à simple ou a double-effet, mais à haute pression, de telle sorte que la vapeur produite dans le dernier effet soit à une pression supérieure à la pression atmosphérique et puisse être utilisée. Cette disposition a été adoptée dans une fabrique de produits chimiques pour la concentration de lessives de soude caustique, la vapeur produite par l'ébullition étant ensuite injectée dans les chambres de plomb, pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans ce cas, on réalise, jusqu'à un certain point l'évaporation gratuite de la lessive, car le dernier effet produit théoriquement autant de vapeur que le premier en reçoit de la chaudière.

En résumé, les principaux avantages réalisés par l'appareil sont : une grande puissance d'évaporation pour une faible surface de chauffe, la circulation continue du liquide s'opérant en couche mince et très rapidement à travers les tubes, (il s'ensuit que l'encombrement de l'appareil est bien moindre que pour des appareils d'égale puissance de tout autre système); une grande facilité de conduite et de nettoyage, l'appareil fonctionnant automatiquement, il suffit d'un homme pour assurer le service de toutes ses parties); la suppression des entraînements et de la mousse, grâce à la disposition des séparateurs, enfin la possibilité de rendements très élevés que l'on peut réaliser en augmentant le nombre des effets jusqu'à huit ov dix, lorsqu'on a en vue le maximum possible de l'économie en charbon, car, par suite de la rapide circulation en couche mince signalée plus haut, la chute de température d'une caisse à l'autre est beaucoup plus réduite que dans les triple-effets ordinaires, ce qui permet d'augmenter les effets jusqu'à l'extrême limite que la comparaison des frais de premier établissement avec l'économie réalisable ne permettent pas de dépasser (1).

Par contre, le concentreur Yaryan présente un inconvénient qui, dans certains cas particuliers, peut restreindre son emploi : le degré de concentration que l'on peut atteindre dans cet appareil est limité par la formation d'un dépôt de sels insolubles dans les solutions concentrées, car l'appareil n'est pas disposé en vue de l'extraction des sels déposés. Ce cas se présente notamment lorsqu'il s'agit d'évaporer les solutions de soude caustique étendues obtenues par l'électrolyse du sel marin, qui contiennent, comme nous l'avons vu, de notables proportions de sel indécomposé, insoluble dans une lessive de soude caustique d'une certaine concentration. Le même cas se présente lorsque l'on veut évaporer au-dessus de 35° Baumé des solutions caustiques de soude Leblanc ou de soude à l'ammoniaque : les appareils que nous allons décrire présentent alors de très grands avantages, non seulement en ce qu'ils permettent l'évacuation des sels déposés, mais encore parce que, dans la concentration entre 40° et 60° Baumé, on obtient une évaporation septuple, même en simple effet tandis que, dans les mêmes limites de concentration, 1 kilogramme de charbon n'évapore guère que 2 kilogrammes d'eau dans les appareils d'évaporation usités jusqu'à ce jour.

Le Dr L. Kaufmann, directeur des ateliers de construction de la maison Neuman et Esser, à Aix-la-Chapelle, à laquelle il a apporté le fruit d'expériences personnelles acquises dans la fabrication des produits chimiques, s'est appliqué à vaincre la difficulté que nous venons de signaler, et a réussi à doter l'industrie chimique d'un nouveau type d'appareil, pourvu de dispositions fort ingénieuses, qui permet-

---

(1) Le mérite d'avoir introduit et propagé en France le concentreur Yaryan appliqué à l'industrie des gros produits chimiques revient à M. Kestner, ingénieur de la maison Wilson et Clyma, de Lille. L'auteur de cette notice doit à son obligeance des renseignements et des dessins très circonstanciés dont il a fait largement usage pour sa rédaction Il lui en exprime ici ses bien sincères remercîments.

tent de supprimer complètement l'inconvénient dû à la formation de dépôts pendant l'évaporation et de pousser la concentration à son extrême limite (jusqu'à 60° Baumé pour les lessives caustiques de soude et pour les solutions de chlorates alcalins).

Le premier brevet pris à cet égard par M. Kaufmann, date de 1893 (brev. all. n° 75.421) ; il est relatif à une disposition permettant de réaliser l'évacuation périodique ou continue des sels déposés pendant la concentration, sans qu'il soit pour cela nécessaire de cesser le vide dans l'appareil. La partie inférieure de la caisse à évaporer, à laquelle on a donné une conformation particulière, est exactement épousée par un malaxeur R (fig. 12), mis extérieurement en mouvement au moyen d'un arbre passant hermétiquement à travers un presse-étoupe, avec une vitesse périphérique qui correspond à la relation $v^2 = \frac{p}{\gamma} 2g$, dans laquelle p = l'intensité du vide existant dans la chaudière, exprimée en mètres d'eau ; γ le poids spécifique du sel, g l'accélération de la pesanteur. On obtient ainsi l'évacuation continue ou périodique des sels déposés, en surmontant la pression atmosphérique. Si, par exemple, le diamètre du malaxeur est 1,8 m , le vide dans l'appareil 600 millimètres (= 8 mètres d'eau) et la densité du sel 1,4 le malaxeur devra tourner avec une vitesse de 108 tours à la minute. Lorsque l'appareil comprend plusieurs caisses d'évaporation, le nombre de tours du malaxeur devra naturellement être proportionné, dans chacune des caisses, au vide existant.

Dans la pratique, la disposition que nous venons de décrire présentait l'inconvénient d'une usure rapide de l'appareil ; en outre, son fonctionnement normal était trop dépendant de la bonne marche de la condensation. Ces considérations ont déterminé récemment M. Kaufmann à adopter une autre disposition qui a fait l'objet d'un nouveau brevet.

Elle varie suivant l'importance de la quantité de sels déposés pendant l'évaporation. Lorsque cette quantité n'est pas trop forte, on emploie la disposition suivante (fig. 13) : la partie inférieure de la caisse à évaporer A, à laquelle on donne une forme conique allongée, communique avec un « séparateur » de forme cylindrique B, traversé horizontalement en son milieu par un arbre malaxeur et qui peut lui-même être mis en communication, au moyen d'une valve, avec un récipient C. Ce dernier peut fonctionner à la fois comme filtre et comme malaxeur pour la dissolution des sels par l'eau et la vapeur. A la partie inférieure de ce récipient se trouve un transporteur hélicoïdal, d'une construction particulière, qui a fait spécialement l'objet d'un brevet pris par M. L. Kaufmann. Ce transporteur reste en mouvement même lorsque la valve de communication du séparateur avec le récipient C est fermée ; il fonctionne dans ce cas comme malaxeur pour empêcher l'engorgement du réservoir collecteur.

Le rôle du séparateur B est de recueillir les sels pendant l'opération de la filtration, du lavage ou de la dissolution, qui ne se fait qu'une ou deux fois par vingt-quatre heures dans le récipient C. Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : les sels qui tombent dans le séparateur sont chassés par le transporteur hélicoïdal dans le récipient C ; lorsqu'ils y ont acquis une certaine épaisseur, ce dont on s'assure par un regard ménagé dans la paroi du récipient, on ferme la valve de communication entre le séparateur et le récipient C et on ouvre une communication entre la partie inférieure de ce récipient et la pompe à lessive ; en admettant alors une rentrée d'air à la surface du liquide, on force la lessive à traverser le filtre en y déposant son sel que l'on peut claircer, sécher à la vapeur et retirer ensuite par une porte *ad hoc*. On peut aussi dissoudre le sel au moyen de l'eau et de la vapeur ; la solution tombe, par une tubulure, à la partie inférieure du malaxeur, dans un monte jus d'où elle est dirigée à l'endroit où elle devra subir un traitement ultérieur.

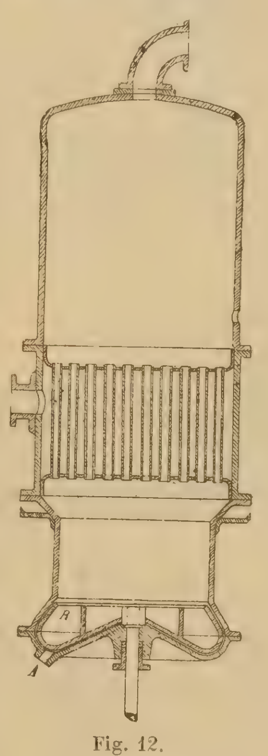


Fig. 12.

Lorsque la quantité de sels déposés est considérable, le transporteur hélicoïdal mentionné plus haut est directement attelé à la partie inférieure conique de la caisse à évaporer ; le dépôt chassé dans le séparateur et rassemblé au fond est chassé, par un deuxième transporteur semblable au premier, dans les wagonnets suspendus d'un transporteur aérien sur rail (fig. 14).

Les appareils construits par la maison Neuman et Esser, spécialement pour la concentration des lessives de soude à un degré élevé, sont indifféremment à simple, double, triple ou quadruple-effet. Ils sont entièrement en fonte et, pour des concentrations élevées, il est même nécessaire d'employer la même matière pour les tubes à évaporation, car le fer ne résiste pas suffisamment à l'attaque de la lessive très concentrée.

S'il s'agit d'obtenir une concentration élevée de la lessive, il faut tenir compte de ce que la température dans la caisse la plus rapprochée du condenseur est généralement inférieure à 100°, lorsque l'air a été suffisamment raréfié, ce qui doit toujours être le cas. Or, pour la concentration des lessives salines, deux cas peuvent se présenter : 1° Il peut arriver que des lessives prennent une consistance telle qu'elles ne soient plus susceptibles d'une nouvelle évaporation. Dans ce cas, il faudra faire travailler l'appareil rigoureusement d'après le principe de la circulation des fluides en sens inverse, c'est-à-dire que la caisse la plus rapprochée du condenseur recevra la lessive faible, le degré ultime de la concentration devant être obtenu dans la première caisse qui reçoit la vapeur directe de la chaudière et dans laquelle la température est, par conséquent, la plus élevée. A cet effet, lorsque les lessives ne laissent pas déposer de sel, les différentes caisses pourront être disposées en étage l'une au dessus de l'autre, mais

dans le cas contraire la circulation de la lessive sera déterminée au moyen d'une pompe appropriée à cet usage.

2° En raison de la température peu élevée qui règne dans la dernière caisse à évaporer, il peut arriver que la lessive vienne à cristalliser dans l'appareil. Il en résulte que les cristaux formés par la lessive se trouvent souillés par toutes les impuretés qui cristallisent en même temps qu'elle, et qui, sans cet inconvénient, s'en seraient séparées sous forme de dépôt. Également, dans ce cas, il faudra conduire le travail comme on vient de l'indiquer ; de plus, les parois des caisses, la robinetterie et le tuyautage de sortie de la lessive concentrée devront être pourvus d'un dispositif de chauffe, afin que l'extraction de la lessive puisse se faire sans difficulté.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, la concentration des lessives caustiques peut, dans ces appareils, être poussée jusqu'à 60° Baumé ; la consommation de vapeur varie, suivant le nombre des effets employés, entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{2}{5}$ de l'eau évaporée. Si donc 1 kilogramme de charbon brûlé sur la grille du générateur produit 8 kilogrammes de vapeur vive, la vaporisation dans les appareils, variera entre $\frac{1 \times 3}{2} \times 8 = 12$ et $\frac{1 \times 5}{2} \times 8 = 20$ kilogrammes d'eau par kilogramme de charbon consommé au générateur.

Du reste, en augmentant le nombre des effets, on pourra avec les chaudières Neuman et Esser, réaliser la même évaporation qu'avec l'appareil Yaryan, toutefois ce résultat ne peut être obtenu lorsqu'il s'agit de pousser la concentration des lessives à un degré très élevé, car, dans ce cas, la chute de température entre les appareils serait trop faible pour permettre une ébullition suffisante de la lessive.

Or, il faut considérer que, dans le concentreur Yaryan, l'évaporation reste limitée à un certain degré de concentration qu'on ne saurait dépasser. L'évaporation des lessives caustiques ne peut guère y être

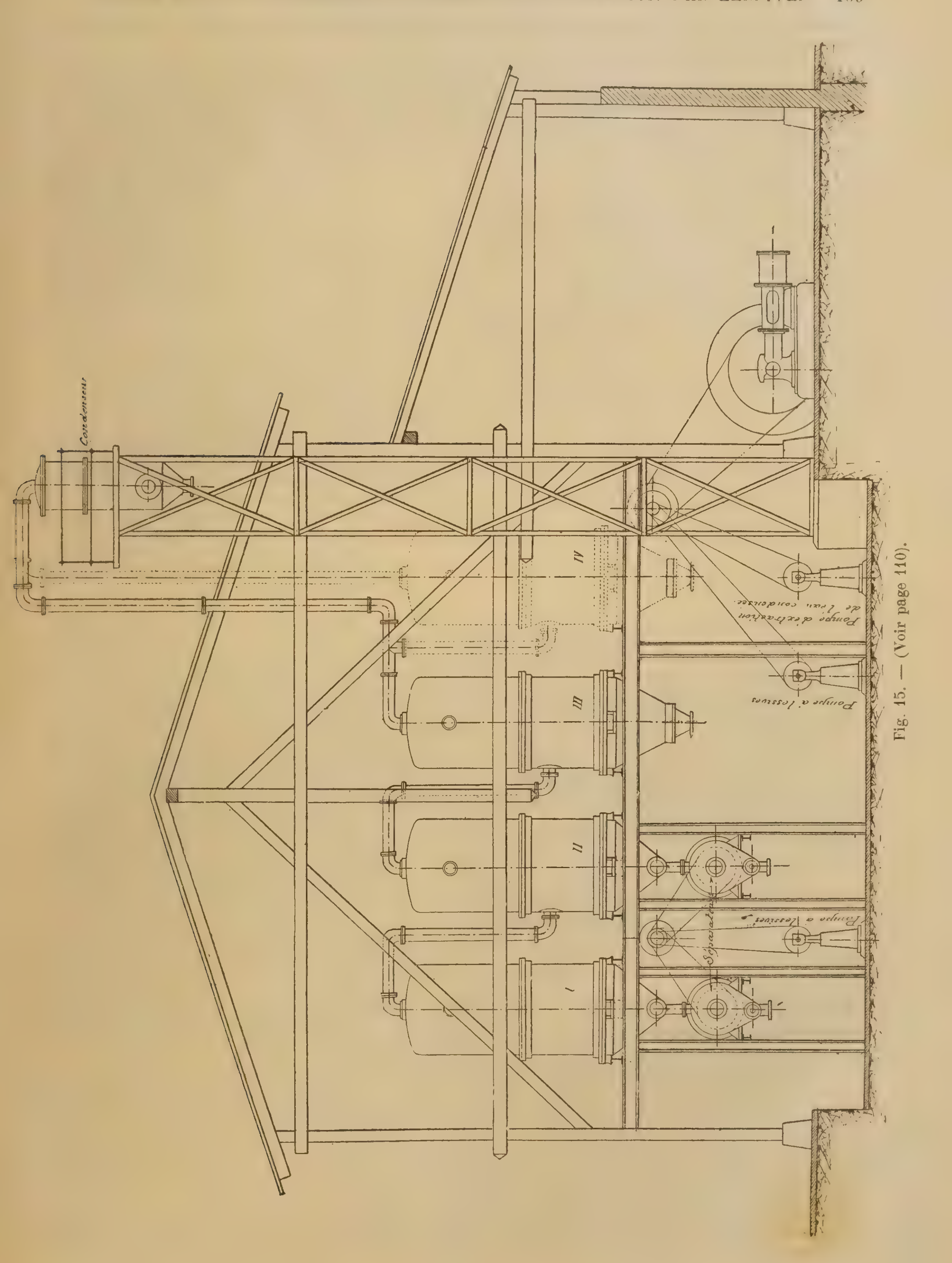


Fig. 15. — (Voir page 110).

poussée sans inconvénients au-delà de 32-34° Baumé, tandis qu'elle peut atteindre 60° Baumé dans les appareils de MM. Neuman et Esser.

En résumé, une heureuse disposition pour l'évaporation des lessives, principalement pour l'évaporation des lessive de soude caustique produites par les procédés électrolytiques, nous paraît devoir être réalisée par la combinaison d'un concentreur Yaryan, évaporant la lessive jusqu'à un degré de concentration légèrement au-dessous de celui qui correspond à la formation de sels (soit environ 30° pour les lessives de soude caustique), avec un appareil à simple ou mieux encore à double effet, muni des dispositions brevetées par M. Kaufmann, pour l'extraction automatique des sels déposés.

Lorsqu'on voudra obtenir du premier jet dans un seul appareil, une concentration très élevée de la lessive, il conviendra d'employer un triple ou un quadruple-effet dont les deux dernières caisses, les plus rapprochées du condenseur, dans lesquels s'opérera la concentration finale, d'après le principe indiqué plus haut, seront pourvues des appareils extracteurs du sel.

Le schéma (15) (voir page précédente) représente la disposition d'un appareil à triple ou quadruple-effet pour l'évaporation des lessives caustiques de soude à un degré élevé de concentration. La vapeur directe est introduite dans la chambre de chauffe de la chaudière I dans laquelle se termine l'évaporation ; cette chaudière et la précédente sont pourvues d'appareils pour l'extraction automatique des sels, ainsi que le montre la figure. L'alimentation de lalessive faible a lieu dans la chaudière III, ou dans la chaudière IV, suivant que l'appareil est un triple ou quadruple-effet.

Fig. 14

Des installations de ce genre fonctionnent actuellement avec succès dans un grand nombre de fabriques de produits chimiques d'Allemagne, de Suède, d'Autriche, de Belgique et de France, principalement dans les fabriques de produits chimiques par voie d'électrolyse. Un grand appareil de ce système, a été installé l'an dernier à Mannheim, dans l'usine des *Verein chemischer Fabriken*, pour une concentration journalière de 340 mètres cubes de lessive de soude de 13° à 50° Baumé.

Depuis le mois de septembre 1892, la maison Neuman et Esser a construit trente-sept installations comprenant quatre-vingt-quatre appareils, dont la surface de chauffe, en simple, double, triple ou quadruple-effet, varie entre 5 et 1 400 m², pour l'évaporation des lessives ou dissolutions suivantes : potasse et soude caustiques, chlorate et chromate de potasse, carbonate de soude, sel ammoniac, salpètre, nitrites et ferrocyanures alcalins, lessives résiduelles de sulfite, résorcine et glycérine.

Le rédacteur se fait un devoir d'exprimer à MM. Neuman et Esser, ainsi qu'à M. Kaufmann, le distingué directeur de leurs établissements, ses remerciments bien sincères pour l'obligeance avec laquelle ils ont bien voulu lui transmettre les renseignements et dessins concernant leurs appareils à évaporation qui ont servi à la rédaction de cette notice.

LE MERCERISAGE DES FIBRES VÉGÉTALES

Par **M. Ch. Gassmann.**

Pendant longtemps, la soie fut le seul textile connu possédant du brillant, et ce n'est que dans ces dernières années qu'on a réussi à tirer parti de fibres douées de cette propriété dans une mesure plus au moins étendue, comme la ramie (1) ou, d'autre part, à imiter la soie, par les soies artificielles, et à donner à des fils ordinairement sans éclat, comme au coton ou à la laine, un brillant soyeux.

Divers procédés permettent aujourd'hui d'atteindre ce but. Le plus important est certainement le mercerisage.

La base de ce procédé a été indiquée en 1844 par J. Mercer qui observa qu'en filtrant une solution alcaline concentrée à travers des tissus de coton, la fibre se retirait et devenait par contre plus épaisse et plus transparente. En outre, il constata que le poids spécifique de la solution primitive diminuait notablement et passait de 1,3 à 1,265 (2). En examinant le phénomène de plus près, il trouva qu'une élévation de température tendait à faire cesser la réaction qui présentait au contraire son maximum d'intensité lorsqu'on employait une solution froide de soude caustique.

Que s'était-il passé au juste dans cette action de la soude caustique sur la fibre de coton ? C'est ce que nous allons examiner.

La soude caustique, en agissant sur la molécule de cellulose, forme avec elle, par addition des éléments de deux molécules de soude caustique, des combinaisons singulières : les alcalis celluloses ($C^{12}H^{20}O^{10}. 2NaOH$).

Ces corps ne sont pas stables, et l'on peut même se demander si ce sont au juste des combinaisons chimiques ou le produit d'un phénomène mécanique. L'action de l'eau les détruit tout en fixant une molécule d'eau sur celle de la cellulose. Disons en passant que la soude ne provoque pas seule cette fixation d'eau sur la molécule de coton ; l'acide sulfurique, l'acide nitrique, le chlorure de zinc en solution à 49°.5 — 55°5 B. peuvent aussi agir comme mercerisateurs (3). Toutefois, l'emploi de ces substances ne s'est pas généralisé en raison de la rapide destruction des fibres de coton par un séjour prolongé dans les acides. Le coton mercerisé a donc en définitive la formule $C^{12}H^{20}O^{10}H^2O$. Par cette fixation d'eau, le poids moléculaire de la cellulose a augmenté dans une proportion variant de 4,5 à 5,5 %.

La structure moléculaire de ce nouveau composé est absolument différente de celle du coton. Tandis que la fibre primitive se présente sous la forme d'un canal cylindrique aplati, il n'en est plus de même de la molécule de coton mercerisé, qui a la structure d'un cylindre plein, plus épais que le précédent, et sur la section duquel on ne distingue plus que vaguement la trace du canal primitif. Mais, si le textile a gagné en diamètre, il a forcément diminué en longueur, et c'est ce qui produit l'aspect recroquevillé de la fibre de coton mercerisé. Le rétrécissement subi par un tissu de coton suspendu librement pendant une minute dans la soude caustique à 30° Bé est de 23,6 % ; au bout de 33 minutes il a atteint 29 %.

Si dans l'opération du mercerisage ordinaire on substitue le jute au coton, on obtient une fibre ayant absolument l'aspect laineux : c'est le « jute lanifié », employé beaucoup dans le nord de la France. Nous devons à l'obligeance de MM. Philipperon ; Momont et Cie de Roubaix les renseignements exacts suivants sur cet article : Les écheveaux de jute sont rentrés dans un bain de soude caustique à 38° Bé, on les y laisse quelque temps, puis on les lave et on les passe à l'acide acétique, avec lavage final à l'eau. Les fils rentrent environ de 20 % et deviennent absolument laineux comme aspect. De même, leur affinité pour les couleurs acides est également rehaussée.

La fibre de coton mercerisé est beaucoup plus résistante que celle de coton ordinaire. Il faut en effet un poids de 22 livres pour déchirer une bande de coton mercerisé, tandis que la fibre non traitée se rompt déjà sous une charge de 13 livres. De même, une tresse de coton mercerisé se déchirera sous une traction de 19 onces, tandis qu'à l'état naturel une charge de 13 onces produit le même effet.

A côté de ces phénomènes mécaniques, un fait d'ordre chimique, des plus importants, se révèle. Le coton mercerisé a une affinité bien plus grande pour les matières colorantes que le coton ordinaire. Ce fait se démontre facilement en teignant en même temps du coton mercerisé et la fibre ordinaire. Le premier devient invariablement beaucoup plus foncé que le second.

La découverte de Mercer ne trouva pas un emploi technique général dès son apparition.

Les premiers tissus mercerisés (teints) furent exposés en 1851 à l'Exposition Universelle de Londres. Ils présentaient plus d'affinité pour les matières colorantes et étaient plus solides et plus transparents que ceux de coton ordinaire.

(1) N'oublions pas que par sa nature cassante, la ramie se comporte mal au métier à tisser. D'autre part, la soie artificielle lutte difficilement contre la naturelle, vu l'inflammabilité à laquelle elle est toujours sujette, malgré la dénitration, et vu son prix relativement élevé. — (2) The Life and Labours of John Mercer ; E. Pannel, London, 1886. — (3) Brevet anglais n° 5713/1881. Lightoller et Longhan : Le coton est passé par de l'acide sulfurique ou par du chlorure de zinc en solution ; grâce à ce traitement il acquiert une certaine résistance.

N. B. — Il nous reste à remercier notre collaborateur, M. Bernard, qui a bien voulu nous seconder dans les recherches nécessaires pour ce travail.

Aussi, ces premiers essais furent-ils fort admirés, et un industriel français offrit même à l'inventeur 2.000.000 de francs pour la cession de ses droits de brevet. Toutefois, le procédé tomba vite dans l'oubli, et ce n'est que de nos jours qu'il a repris un essor nouveau dans l'obtention des tissus dits « crépons » dont l'invention est due à Depouilly [1].

La préparation des tissus « crépons » s'opère comme il suit : On imprime sur le tissu de coton de la soude caustique épaissie à des places déterminées. Sous l'influence de l'alcali, le tissu forme à ces places des saillies dues au rétrécissement engendré par le mercerisage. On obtient ainsi un dessin en relief qui distingue l'article crépon.

L'intensité du crépage dépend de la concentration de la solution caustique imprimée.

On peut aussi opérer d'une façon inverse, c'est-à-dire imprimer préalablement le coton avec de la gomme ou de l'albumine et passer les pièces par un bain de soude caustique. Les endroits non réservés du tissu se mercerisent par l'action de la soude caustique, tandis que les parties recouvertes de gomme ou d'albumine se plissent par suite du rétrécissement provoqué par la soude caustique sur celles qu'elle a pu pénétrer et qui les entourent.

On peut encore se borner à tremper dans la soude caustique un tissu mi-coton mi-laine. Par suite de la différence d'action de la soude caustique sur les deux textiles, les fibres de coton se rétrécissent, tandis que les fils de laine gardent leurs dimensions naturelles.

On a constaté, dans ce dernier cas, que pour obtenir des effets de plissage complets et réguliers, l'on ne pouvait prendre plus de trente fils de laine pour douze de coton.

Si, par contre, le nombre des fils de laine correspond exactement à celui des fils de coton, la surface du tissu prend un aspect foncé et se trouve traversée suivant ses deux dimensions par de minces surfaces unies.— Des effets identiques s'obtiennent lorsque l'on substitue la soie à la laine.

Ce rétrécissement, qui est très avantageux lorsqu'on veut obtenir des aspects de gauffrage particuliers, présente au contraire de graves inconvénients dans les cas où l'on désire obtenir un tissu à surface lisse et plane, et à utiliser le crépage pour obtenir des dessins variés en raison de l'affinité plus grande de la matière colorante pour le tissu crépé.

MERCERISAGE A L'ÉTAT TENDU

C'est pour parer à cet inconvénient que Thomas et Prevost, industriels à Crefeld, songèrent alors à merceriser le coton à l'état tendu.

Il est à remarquer qu'avant Thomas et Prevost, Howe avait breveté en Angleterre le mercerisage à l'état tendu. Ce brevet tomba. Ceci indiquerait que ce qui est brevetable dans le procédé Thomas et Prevost consiste surtout dans l'outillage employé, et que la question du brevet Thomas et Prevost serait uniquement réduite à la manière de donner de la tension au coton à merceriser, étant donné cette antériorité. Vu l'importance des brevets Howe sur le sort ultérieur de la viabilité des patentes de MM. Thomas et Prevost, nous les rénumérons en deux mots. Le premier brevet anglais 20314 de 1889, décrit le passage du coton par la potasse caustique, ou la soude hydratée en présence ou non d'oxyde de zinc et décomposition ultérieure de la cellulose iodée par un lavage à l'eau.Le coton acquiert du brillant par cette opération et se teint plus facilement.

Le second brevet anglais 4452 de 1890, préconise de tendre la fibre, afin d'éviter le retrait pendant le passage en alcali. Le coton a un pouvoir hydrophile supérieur, après cette opération, est lustré et se teint plus solidement avec certains colorants. Etant donné son importance, nous donnons ce brevet anglais in-extenso :

« In the process as described in the specification of Pat. 20314, 1889 the material is impregnated with a strong solution of an alkaline hydrate, which combines with the constituent cellulose, producing a transparent elastic material but, at the same time, in the case of spun and woven fabrics, great shrinkage occurs and this shrinkage. I eliminate by keeping the material mechanically stretchedwhilst subjected to the action of or treatment by the sodium hydrate or by subjecting it to a stretching process or operation after the sodium hydrate bath, but necessarily before the fabric has lostits temporarily pliable condition.

« This modified material possesses the advantages of being considerably stronger ; of having greater capacity of absorbing natural moisture ; of having a more regular close and glossy appearance, together with the property of attaining a deeper shade with the use of the same, quantity of dye, and of obtaining depth and quality of colour hitherto unattainable with certain dyes, the colours so dyed being faster to both chemical and actinic destruction. »

Cette patente est pour ainsi dire identique avec les brevets français et allemands primitifs de Thomas et Prevost. Leur viabilité paraît donc être à mettre en doute.

L'expérience réussit pleinement. Le coton garda sa longueur, même après séchage ; mais les auteurs de ce procédé constatèrent alors à leur grand étonnement que le coton ainsi traité avait pris l'aspect soyeux, et que sa molécule, examinée au microscope, avait acquis une forme plus ronde et une transparence plus grande que dans le cas précédent.

(1) D'après J. Persoz, Depouilly confia son procédé à Garnier et Voland, de Lyon, qui l'exploitèrent d'abord techniquement et le présentèrent à l'Exposition Universelle de Paris, en 1889.

Le procédé fut d'abord breveté par les auteurs en Allemagne, puis dans les différents autres pays d'Europe (1).

Dès que ces faits furent connus, de nombreux expérimentateurs songèrent à y apporter des modifications pouvant donner matière à de nouveaux brevets.

C'est ainsi que Zebrowski imagina d'immerger le coton dans un bain à 22° C. renfermant une partie de soude caustique pour trois parties de chaux éteinte ; que C. Ahnert (2) proposa de passer le coton dans un bain de savon à 40° B. puis dans un bain acide à 2° B. et de laver enfin le tout soigneusement à l'eau ; que Schneider (3) breveta le traitement du coton par les sulfures alcalins dissous dans l'alcool et l'éther, et que Prior et Dhean opérèrent la mercerisation en faisant passer le coton dans des bains successifs d'acide sulfurique à 1 %, de chlorure de calcium à 1 %, de savon à 1 % et d'acide sulfurique à 1 %, etc.

Le résultat direct de ces recherches a été la prise d'un grand nombre de brevets concernant le mercerisage du coton (4). Ces inventions trouvent leurs différences soit dans l'outillage employé, soit dans le choix de la substance mercerisante, dont l'action est d'ailleurs toujours ou hydrolysante ou alcaline.

Revenons maintenant au brevet Thomas et Prevost, et voyons un peu en détail comment s'opère le mercerisage à l'état tendu.

Considérons un tissu à chaîne de soie et à trame de coton. Ce tissu, préalablement bien mouillé, sera tendu en le maintenant dans le sens de la longueur à l'aide de griffes, et arrosé de soude caustique en solution (marquant de 15° à 32° B.) Lorsque la réaction s'est produite, ce que l'on reconnaît à l'aspect parcheminé du tissu, on rince à l'eau, jusqu'à ce que l'excessive tension due à l'action de la lessive alcaline ait diminué. On enlève alors la pièce de la machine, et on neutralise l'excès de soude par un passage dans un bain acétique.

Ainsi traité, le tissu n'éprouve plus de retrait ultérieur (5).

Ce procédé n'est pas facilement applicable aux rubans, aux peluches, et à d'autres variétés textiles qui sont très difficiles à maintenir tendues ; aussi opère-t-on ici un peu différemment. On mercerise les écheveaux avant tissage, en les plaçant mouillés sur deux tiges de fer qu'on éloigne l'une de l'autre, afin de tendre les fils, puis introduisant le tout dans un bain de soude caustique.

Le coton, traité de cette manière, présente après séchage l'aspect de la chappe de soie. On peut accroître encore cette ressemblance en tordant ses fils d'une façon déterminée.

Il lui manque toutefois, malgré tout, le toucher craquant de la soie. On a bien proposé de le lui communiquer en l'imprégnant d'acide tartrique ou sébacique ; mais ce procédé est très défectueux. — On n'obtient ainsi que momentanément le toucher craquant qui fait bientôt place à une sensation grasse particulière.

Nous avons mentionné plus haut que la fibre de coton non tendue, traitée par les alcalis, acquérait une résistance plus grande à la rupture ; il en est de même du coton mercerisé à l'état tendu. Toutefois, cette résistance est inférieure de 68 % à celle qu'on remarque lorsqu'on mercerise sans tension. Elle surpasse néanmoins encore de 35 % la résistance du coton blanchi ordinaire.

Le brevet principal Thomas et Prevost (brevet français n° 259625) (*Monit.* 1897, p. 135 brevets) décrit et revendique un procédé permettant de donner aux fibres végétales l'aspect soyeux par la combinaison des trois opérations : le mercerisage des fibres, le lustrage et la fixation du lustrage, cette dernière opération consistant à étirer les fibres entre deux ou plusieurs rouleaux animés d'un mouvement de rotation, en même temps qu'elles sont soumises à l'action d'une certaine chaleur. Ce procédé donne un meilleur résultat que le simple étirage Un certificat d'addition à ce brevet préconise le lustrage du fil encore étiré et imbibé de liqueur mercerisante par pression, celle-ci pouvant même encore être donnée après teinture, à la condition de travailler le fil humide, non séché. Remarquons encore un détail : plus la température de mercerisage est

(1) DRP 85564, du 4 mars 1896, Thomas et Prevost, *Moniteur* 1897, p. 89 ; Brev franc. 259625. *Moniteur* 1897, p 135. — Thomas et Prevost, Brevet Anglais, n° 20714 de 1896. Par suite de l'antériorité des brevets Howe, cette invention est tombée en Angleterre dans le domaine public Thomas et Prevost. Brevet Russe, 29 mars 1857 Thomas et Prevost, Brevet Hongrois, 10 avril 1897 — (2) C. Ahnert, Brevet Russe, 7 février 1897. (Méthode de mercerisage du coton à l'état non tendu) Brevet français, 253912. Ce brevet propose de passer en savon. puis en soude caustique à l'état non-tendu. — (3) Brevet franç. 264539. brevet angl. du 2 sept 1896, n° 19128. Joseph Schneider, Ashton-on-Mersey (Chestershire).— (4) Brevet Russe du 14 mars 1897. J. Kleinwefers Söhne Brevet Russe du 10 février 1897. O. Seyfert. Brevet français n° 262471 (Oswald Seyfert, Glochau, Saxe) v (H . Brevet Belge du 13 août 1897. E de Henvel, Bruxelles et H Delattre, Anderlecht Brevet Anglais, n° 19833 Liebmann 1896. Brevet Suisse. n° 140 78. du 18 mars 1897. John Kleinwefers, Söhne, Crefeld — Brevet Russe, du 12 mai 1897. Meister, Lucius et Bruning (méthode d'impression mercerisante sur tissu tendu). — (5) Seyfert mercerise à l'état tendu ; à l'encontre du procédé Thomas et Prevost, il rince et essore sans tension. Le point essentiel de son brevet consiste à merceriser le coton tendu et à le sécher dans le même état à basse température. Thomas et Prevost indiquent que le coton non filé peut être mercerisé de la même façon. Ils ne donnent pas de ce fait d'autres explications, quoiqu'on ne conçoive pas très bien comment une fibre, ne pouvant être tendue, puisse être soumise à une tension, élément constitutif de leur brevet. Il y a donc dans leur description soit une erreur volontaire, soit une spécification inexacte, l'une et l'autre étant incompatibles avec les exigences des lois de brevet. — N. B. Le procédé Kleinwefers Söhne consiste à merceriser le coton en écheveaux ajustés sur une essoreuse, qui par son mouvement, donue la tension nécessaire. — Les auteurs de cette méthode dénomment celle-ci : mercerisage à l'état non tendu (Privilège autrich, 47/2284. brevet français, 265154).

basse, plus cette réaction aura de facilité à se produire. Une solution de soude caustique à 10° ou 15° Bé ne mercerise pas à température ordinaire, mais le fera bien, par contre, à 0°. Dans ce même certificat d'addition, MM. Thomas et Prevost indiquent que le lavage final peut s'opérer à l'état non-tendu dans certains cas qu'ils ne spécifient point, élément essentiel du procédé Leyfert. En outre, ils revendiquent la mise en œuvre de leur méthode avec n'importe quel outillage.

Le chaos de brevets que nous venons d'entrevoir ne doit pas nous empêcher de signaler une belle innovation du mercerisage : c'est le brevet français n° 267459 (4 juin, 2 octobre 1897) : Procédé ayant pour but de donner du brillant aux fibres de coton et aux fibres végétales par la Société anonyme d'industrie textile, ci-devant Dollfus-Mieg et Cie à Belfort (et Mulhouse). Comme on le remarque aisément, le coton, par mercerisage, se retrécit de plus de 20 % et il ne peut être allongé, par un étirage succédant à sec, que de 5-7 %, c'est-à-dire que, dans cet état, on ne peut le ramener à sa longueur primitive.

Si, par contre, on l'humecte, soit par la vapeur ou par l'eau, et qu'on l'étire dans cet état, le textile végétal est remis par tension à sa longueur primitive et acquiert du brillant. Le mouillage n'est pas pratiqué forcément avec de l'eau, celle-ci pouvant être remplacée par l'alcool, l'éther, la benzine et les substances volatiles ou leurs solutions. Voilà la teneur du procédé Dollfus-Mieg. Pratiquement, le fil est mercerisé sans tension, puis lavé et acidulé, lorsque le lavage n'est pas pratiqué à fond, puis bobiné ; le fil est déroulé, passé par un bassin d'eau ou par un récipient de vapeur, exprimé à travers deux rouleaux, puis séché à l'état tendu sur un dévidoir. Le fil manipulé de cette manière a tout le brillant de la fibre travaillée par le procédé Thomas et Prevost.

Ce brevet se rapproche beaucoup du brevet français 265009 de la Cie Parisienne (1) qui mercerise, lave, puis tend pour ramener à la longueur primitive.

Les propriétés tinctoriales des trois types de coton dont nous nous occupons donnent lieu à des observations analogues. C'est ainsi que l'on remarque qu'en trempant trois écheveaux de coton dans une solution colorante : le premier mercerisé sans tension, le second tendu et le troisième à l'état naturel — le premier prendra une teinte beaucoup plus foncée que le second, tandis que le second ne sera pas beaucoup plus coloré que le troisième D'ailleurs le mercerisage, qu'il soit pratiqué ou non à l'état tendu, rehausse l'affinité du coton, tant pour les matières colorantes qui s'y fixent d'une manière plus solide, que pour des substances à caractère basique ou phénolique, comme par exemple le β-naphtol. Usant de ce point, le brevet français n° 262 750 de la Clayton Aniline Cy (2) donne un procédé pour mieux fixer le rouge de paranitraniline, le rendre plus uniforme, lui donner plus de brillant et un ton plus bleuâtre, en mercerisant le coton pendant une heure dans une solution de soude caustique à 20° Bé, lavant, puis passant dans un bain de β-naphtol renfermant de l'huile pour rouge et un produit comme la gomme, la gélatine, etc., et finissant en diazo d'après le procédé ordinaire. Le coton mercerisé absorbe bien plus de β-naphtol que la fibre non modifiée. Finalement. le brevet revendique le passage en β-naphtol et en soude caustique mercerisante dans le même bain.

Un autre usage de l'affinité rehaussée du coton pour les matières colorantes a été fait par les Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer (3). Les auteurs ont trouvé que les colorants immédiats du genre du noir Vidal montaient bien lorsqu'on opérait la teinture au moyen de ces colorants simultanément avec le mercerisage à l'état naturel ou tendu. Leur brun-noir donne ainsi un noir foncé et les colorants analogues montent plus facilement.

Par contre. la teinture du coton similisé (c'est ainsi qu'on appelle le coton traité par la méthode Thomas et Prevost) en couleurs grand teint offre les plus grands inconvénients ; le brillant est enlevé complètement par cette teinture. Il paraît que, sous ce rapport, les fils traités d'après le brevet Dollfus-Mieg seraient plus avantageux Enfin, l'élasticité du coton mercerisé décroît par suite de la tension dans une très large mesure.

Le procédé Thomas et Prevost est employé actuellement presque exclusivement pour produire à l'aide d'un même colorant, de concentration déterminée, des dessins clairs sur fond foncé ou réciproquement.

Différents brevets ont été pris à ce sujet (4). Nous résumerons ici l'un des plus importants : le brevet de M. P. Dosne. — Son procédé consiste à imprimer des bandes dans la direction de la chaîne. sur un tissu de coton, soit avec de la soude caustique (de 25 à 40° Bé) soit avec une réserve composée de dextrine, d'amidon grillé ou de gomme (à raison de 100 grammes par litre de liquide) et de sels précipitables par la soude, puis à remuer constamment le rouleau de gauche à droite et de droite à gauche pendant l'impression.

On obtient ainsi des effets de moire et de chatoiement remarquables.

Lorsqu'on a imprimé une réserve sur le tissu, on termine l'opération par un passage en soude

(1) Compagnie parisienne de matières colorantes, brevet français, n° 265009. 15 mars 1897. — 22 Juin. — (2) Brevet français n° 262750, déposé le 2 janvier 1897, délivré le 9 avril 1897 — (3) Brevet français n° 263739. — 4 février 1897. — 11 mai 1897. — (4) Brevet italien, 4 juillet 1896 et 2 septembre 1896. M P. Dosne Aglié près Turin). V *Moniteur* 1897, p. 90, (brevets). Brevet français, Bonneville, n° 266 284 du 24 avril 1897 et du 31 mai 1897 Brevet belge 130 110 du 16 aout 1897. F Vanoutryve et Cie Roubaix) Brevet belge 130 139 du 18 août 1897, T. H Thate, Paris. Brevet américain 586 750. J Weiss Heidenheim an der Brenz D. R. P. F 9750 Kl 8 du 19 décembre 1896 Friederich Bayer et Cie à Elberfeld.

caustique ; on laisse le tissu un quart-d'heure dans la lessive alcaline, de façon que la crispation puisse atteindre son maximum d'intensité (ce que l'on reconnaît à la cessation du dégagement de chaleur), on enlève alors par un lavage énergique, sans tension, jusqu'aux dernières traces de soude caustique, puis on sèche sans tension. Le tissu ainsi traité possède une souplesse et un craquelé remarquables.

PROCÉDÉS DIVERS

Les procédés de mercerisation chimique que nous avons indiqués sont les seuls qui soient employés d'une façon générale dans la pratique pour faire acquérir au coton l'aspect soyeux. Différents autres moyens permettent néanmoins d'atteindre ce but.

Nous les résumerons brièvement ici.

Nous rappellerons d'abord, pour mémoire, les procédés de mercerisage par les acides (1) que nous avons indiqués en note au début de cette étude, et nous passerons immédiatement aux divers procédés de glaçage du coton à l'aide de substances douées de brillant.

C'est Jacob (2) qui, le premier, eut l'idée de brillanter le coton en l'imprégnant de collodion, après l'avoir trempé préalablement dans une solution alcoolique de β-naphtol disulfonate de sodium. Ce procédé ne put malheureusement acquérir d'extension pratique, vu l'extraordinaire complication de l'appareil employé à cet effet. Plus tard, Boursier (3) en janvier 1897 publia une autre méthode, d'après laquelle il enduisait le coton d'un mélange gélatineux de nitrate de cellulose, tandis que Heberlein se contentait de tremper le coton dans du collodion (4) Il était imité en cela par Sutherland et Mac Laren qui brevetaient en 1896 un procédé analogue (5). Enfin Ungnad, de Rixdorf près Berlin a breveté tout dernièrement le mercerisage des fibres textiles par immersion dans des solutions alcalines de soie (6). Rappelons que, depuis fort longtemps, on avait proposé de brillanter le coton en le passant dans une solution de déchets de soie dans du chlorure de zinc, et cela sans succès.

Nous terminerons l'étude du mercerisage chimique du coton en disant que tout dernièrement la « Société anonyme de blanchiment, teinture et impressions » a réussi à obtenir un mercerisage sans tension ni crépage en employant une solution étheroalcoolique de soude caustique (7) et nous passerons maintenant au *brillantage de la laine* (appelé souvent mercerisage de la laine par analogie avec l'effet produit sur le coton).

Pour communiquer à la fibre lainière l'éclat soyeux, différentes méthodes ont été imaginées. Elles reviennent toutes en général à traiter la laine par un halogène en solution.

L'un des procédés les plus pratiques brevetés jusqu'à ce jour à ce sujet est certainement le procédé de Clad et Cie (à Langesalza) (8) qui a sur les méthodes antérieures l'avantage énorme de ne pas colorer la laine. Il consiste à traiter d'abord cette fibre par une solution chlorhydrique faible, puis pendant vingt minutes par de l'hypochlorite de sodium à 0°,5 Bé et enfin à nouveau par un bain acide.

La laine acquiert dans cette opération un toucher et un éclat soyeux remarquables, et, comme inconvénient passager, une teinte jaune très prononcée. Pour la débarrasser du colorant jaune, nuisible dans la teinture en couleurs claires, on la trempe dans un bain de réduction composé de :

1/2 kilogramme de chlorure stanneux
4 litres d'acide chlorhydrique à 30 %
800 litres d'eau

Ce bain est porté à une température de 40° et 50° C.

De cette manière on peut réduire 25 kilogrammes de laine, et l'on termine enfin l'opération en passant encore une fois sur un bain acide.

La laine, ainsi traitée, est devenue presque complètement blanche et possède l'éclat et le toucher de la soie. Elle peut être ultérieurement teinte en diverses couleurs, ou être soufrée à l'effet d'obtenir un blanc pur.

Un autre procédé indiqué par M. J. G. Kœthe permet d'arriver au même résultat (9). Kœthe traite la laine pendant une demi-heure à une température variant entre 30° et 35° C. par une solution aqueuse renfermant de 5 à 7,5 % de brome, puis, comme dans le chlorage de la laine,

(1) Signalons encore, à ce sujet, que l'acide azotique lui-même peut être employé à cet effet Le coton mercerisé est ici le terme de passage entre le coton et la nitrocellulose. Ce fait est très particulier, l'oxycellulose paraissant bien plutôt indiquée comme terme de passage (d'après le *Journal of the Society of Dyers and colourists* 1896, p. 89). Il est fort possible, d'ailleurs, que la méthode, proposée par M Horace Kœchlin pour rendre plus solide le rouge de paranitraniline, consistant à traiter la fibre ayant été teinte par ce produit par l'acide azotique étendu, soit de nature mercerisante qui, en général, augmente la résistance du rouge de paranitraniline sur coton (H. Kœchlin, br français, n° 267929, déposé le 16 juin 1897, délivré le 20 octobre 1897). — (2) *Bolletino dell' industria laniera*, Biella, 30 septembre, p. 437. — (3) Le procédé Boursier paraît être appliqué à Argenteuil. — (4) *Bolletino dell' industria laniera*, Biella, 30 septembre 1897, p. 437. — (5) Brevet anglais, n° 28613 de 1896. — (6) D. R. P. c 1201 kl. 8 du 29 anvier 1897. — (7) Brevet belge 128293, Paris. 17 mai 1897, d'après le *Bulletino dell' industria laniera*, Biella, 30 septembre 1897, p 437. Brevet français 264546 du 1er mars 1897. Les essences, éthers, hydrocarbures, employés simultanément avec la soude caustique paraissent empêcher le retrait de la fibre. — (8) D. R. P. n° 87460 (d'après *Berichte über die Fortschritte der chemischen Technologie der Gespinntfasern während des Iahres* 1895 (A Buntrock), 1896, p. 185, 210, 235 et 300. Faerberztg, 1898 p. 6 et 17. — (9) J. G. Kœthe (Mülhausen i. Thüringen) Pat. blatt, 13541 et D. R. P. 93107 du 26 août 97.

par un bain alcalin et par un bain acide. Ce procédé permet d'obtenir du premier coup, et sans réduction préalable, de la laine blanche. Le brome a en effet l'avantage de ne point jaunir la laine comme le chlore.

Enfin, les Farbwerke Meister de Hœchst s/M. ont pris dans ces derniers temps un nouveau brevet à ce sujet (1).

On a encore cherché, dans ces dernières années, à obtenir l'article crépon en partant de tissu de laine, de mi-laine, des mi-laine-mi-soie et des tissus de soie. M. Depouilly, qui s'est occupé de la question, a trouvé que divers acides étaient, à une concentration convenable, doués de la propriété de raccourcir les fibres de soie (2). Il a pu notamment obtenir ce résultat en employant :

L'acide sulfurique de densité 1,375 à 1,4 à une température de 15° à 37° et en agissant pendant cinq à quinze minutes,

l'acide azotique de densité 1,27 à 1,33 à une température de 5° à 45°, le temps d'action étant d'une demi-minute à quinze minutes.

l'acide chlorhydrique, de densité 1,13 à 1,145 à une température de 5° à 35°, l'opération durant une à quinze minutes,

l'acide orthophosphorique, de densité 1,45 à 1,5 à une température variant entre 25° et 45°, l'immersion devant être de deux à quinze minutes.

Le crépage s'opère, dans ce cas, exactement comme si l'on avait affaire à du coton. Toutefois, il est nécessaire, lorsqu'on imprime l'acide, de chauffer le tissu aux températures indiquées ci-dessus.

A côté des procédés chimiques, des *méthodes physiques et purement mécaniques* permettent aussi d'obtenir le mercerisage des fibres textiles.

Le principe sur lequel se basent les procédés de mercerisage mécanique est le suivant :

Si l'on fait passer un tissu de coton entre deux rouleaux compresseurs animés d'un mouvement de rotation, il se produit un écrasement particulier des fibres de coton qui acquièrent un brillant soyeux *sui generis*.

La machine employée à cet effet se nomme « calendre ». Elle se compose essentiellement de deux rouleaux horizontaux fixés l'un au-dessus de l'autre dans un bâtis en fer. L'un de ces rouleaux est en acier, l'autre en papier.

La pression des rouleaux et leur température a une influence marquée sur l'aspect du tissu. C'est ainsi qu'il est possible d'augmenter le brillant en chauffant le rouleau métallique ou en lui imprimant un vif mouvement de rotation. Enfin, si la pression sur le tissu entre les rouleaux dépasse une limite déterminée, sa surface prend un brillant extrêmement accentué, que l'on a nommé « glaçage ».

Néanmoins, on n'arrive jamais, par ces procédés, qu'à se rapprocher plus ou moins vaguement du brillant spécial à la soie. Il y a ici une question de différence dans le brillant, assez difficile à définir, mais qui est réelle.

Elle est due à ce que, tandis que le tissu ainsi brillanté réfléchit la lumière, la fibre de soie, étant constituée par une agglomération de molécules complétement rondes et qui renvoient la lumière dans tous les sens, ne paraît pas le faire.

On est arrivé dernièrement à obtenir des résultats plus approchés en se servant de rouleaux ayant reçu, par la galvanoplastie, l'empreinte d'un tissu atlas en soie. Ce procédé donne de bons résultats, mais coûte fort cher. On l'a modifié depuis, en employant un rouleau strié à raison de cinq à vingt stries par millimètre.

On imprime le tissu entre ces rouleaux à une pression de 30 à 50 atmosphères, et l'on donne plus de stabilité au brillant obtenu en chauffant les rouleaux. Ce procédé est breveté par Mommer et Cie.

M. Eugène Crepy a aussi pris dernièrement un brevet à ce sujet (3).

Le procédé Thomas et Prevost paraît avoir un certain avenir ; pourtant faut-il croire qu'aux prix auxquels on a mis en vente les produits mercerisés, leurs avantages par rapport aux soies bon marché disparaitraient, et que le consommateur préférerait certainement toujours la vraie soie à l'article similisé ?

D'autre part, pour un aspect soyeux intermédiaire, le brillantage ordinaire rend suffisamment de services et est incomparablement moins cher.

En France, dans le Nord spécialement, le mercerisage en écheveaux a eu au début beaucoup de succès. A l'heure actuelle, le tisseur semble l'abandonner, soit pour les causes indiquées, soit à cause du fait que, grâce à un traitement négligé, les fibres s'affaiblissent au bout d'un temps donné et se déchirent sur métier.

Tels sont, à l'heure actuelle, les progrès réalisés dans le mercerisage des fibres textiles. On le voit, beaucoup a été accompli dans cette voie. Toutefois, il est encore impossible de communiquer au coton et à la laine un brillant absolument identique à celui de la soie. L'avenir montrera ce qui peut être fait dans ce sens.

(1) Meister Lucius et Brüning D R. P. F 9696 kl 8 du 18 février 1897, Cie paris. Brevet franc. n° 267004. — (2) Industrie textile, 11, p. 119 et 343. — (3) Brevet français, n° 265731 du 6 avril 1897. Eugène Crépy.

MÉTALLURGIE. — ELECTROMÉTALLURGIE

La cyanuration des minerais aurifères. — Essai des solutions résiduelles.

Par **M. C. J. Ellis.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p 115).

Lorsqu'on traite des minerais d'or ou des tailings par une solution diluée de cyanure de potassium, la preportion de cyanogène absorbée est de beaucoup supérieure à la quantité théoriquement nécessaire pour la dissolution du métal précieux. La perte en cyanogène est attribuable à trois causes principales :

a) Combinaison du cyanogène avec certains constituants du minerai traité.

b) Action du cyanure sur le zinc dans les cuves de précipitation.

c) Décomposition du cyanure par exposition aux influences atmosphériques, par contact prolongé avec l'eau, etc.

a) La quantité de cyanure absorbé par la dissolution de l'or et de l'argent contenus dans le minerai est à peu près négligeable. Mais, par contre, il n'est pas de minerai d'or qui ne contienne au moins une petite quantite de fer à l'état ferreux. Une partie de ce fer se trouve toujours à l'état voulu pour donner du ferrocyanure. On a même noté que le cyanure de potassium agit sur certaines combinaisons ferriques pour donner du ferricyanure. Toutefois, cette action est absolument négligeable, si on la compare à celle des cyanures alcalins sur les combinaisons ferreuses, Pour éviter une consommation excessive de cyanure, on a même remarqué qu'il est avantageux d'ajouter au minerai, avant de le traiter, une certaine quantité de chaux ou de soude, et d'abandonner le mélange à l'action oxydante de l'air pendant quelque temps.

Si le minerai contient du zinc, celui-ci peut-être également dissous par le cyanure de potassium avec formation d'un cyanure double ($ZnCy^2$, 2KCy). Je reviendrai sur ce point tout à l'heure. Toutefois, il est à remarquer qu'un grand nombre de composés zinciques, existant à l'état naturel dans les minerais d'or, résistent à l'action du cyanure beaucoup mieux que ne le font les composés similaires, produits artificiellement dans la précipitation de l'or par le zinc métallique.

Lorsque le minerai renferme du cuivre, une partie de ce dernier passe toujours en solution sous forme de cuprosocyanure de potassium $Cu^2 Cy^2$, 2KCy). Si le cuivre est à l'état cuprique, le composé précédent prend naissance avec mise en liberté de cyanogène. Ce dernier donne du cyanure ou du cyanate de potassium, si la solution renferme de l'alcali libre, ce qui est le cas général ; ou bien encore, il réagit sur les sulfures solubles pour donner des sulfocyanures.

Dans quelques cas exceptionnels, le minerai contient du manganèse, du nickel et même un peu de cobalt. Ces métaux se retrouvent dans la solution cyanurée résiduelle à l'état de manganicyanure, de cyanure double de nickel et de cobalticyanure de potassium.

Tandis que les métaux sont attaqués par le cyanure avec formation de cyanures doubles, d'autres composés prennent naissance simultanément. Par exemple, si le métal se trouve primitivement dans le minerai à l'état de sulfure, sa dissolution à l'état de cyanure entraînera forcément la production de sulfure de potassium qui passera également en solution. Ce sulfure pourra d'ailleurs passer à l'état de sulfocyanure sous l'action du cyanogène libre.

$$2Cy + K^2S = KCy + KCyS.$$

Cette formation du sulfure de potassium an sein des solutions cyanurées est d'une importance considérable au point de vue industriel, puisque la présence de ce corps, même en faible quantité, retarde ou empèche même totatement la dissolution des métaux précieux. J'ai pu observer que les chlorures, sulfates, nitrates, ferrocyanures et même les hyposulfites et les sulfocyanures, même en quantité considérable, n'ont aucune influence sur la solubilité de l'or dans le cyanure de potassium, alors que la présence de 1 partie de sulfure alcalin dans 10000 parties de solution a déjà une influence très marquée sur cette solubilité.

Dans les usines de cyanuration, c'est la même liqueur qui sert indéfiniment au lessivage des minerais aurifères. On se borne, avant chaque opération, à lui ajouter une quantité calculée de cyanure neuf pour la ramener au titre voulu. On avait craint, au début, que cette pratique n'eût pour résultat d'accumuler les impuretés telles que : sels de zinc, sulfures solubles, etc., au point de rendre la liqueur impropre à tout usage au bout d'un certain temps. En fait, il n'en est rien, la plupart de ces impuretés étant décomposées elles-mêmes et éliminées au cours des opérations

de lessivage. Ainsi, par exemple, une partie du zinc est précipité à l'état de sulfure lorsque la solution cyanurée agit sur des matériaux pyriteux. Une autre partie de ce zinc se précipite à l'état de sulfure par l'action des sulfures alcalins que peut contenir la liqueur ; et, dans ce cas, il se forme une quantité équivalente de cyanure de potassium qui se trouve ainsi régénéré. Les sulfures alcalins, qui, comme nous l'avons vu, constituent une des impuretés les plus nuisibles, peuvent donc être eux-mêmes éliminés à l'état de sulfure de zinc insoluble pendant le passage de la solution cyanurée dans les caisses à zinc ; une autre partie du sulfure alcalin peut passer à l'état de sulfocyanure, etc.

b) La consommation de cyanure dans les extracteurs à zinc est probablement due en grande partie à la formation du cyanure double de zinc et de potassium d'après les équations suivantes :

$$4KCy + Zn + H^2O + O = ZnCy^2, 2KCy + 2KHO$$
$$4KCy + Zn + 2H^2O = ZnCy^2, 2KCy + 2KHO + H^2$$

Les réactions qui se passent dans les extracteurs ont été étudiées et exposées d'une façon très complète par James [1].

c) Les pertes de cyanure par exposition des liqueurs cyanurées à l'action des agents atmosphériques et de l'eau impliquent des réactions beaucoup plus complexes que les précédentes. Je n'entrerai pas dans le détail de ces réactions, et me bornerai à rappeler que les principaux produits auxquels elles peuvent donner naissance comprennent : les cyanates, les cyanurates, l'urée, le carbonate d'ammoniaque, les formiates, les oxalates, l'oxamide, etc., etc. Le rôle de tous ces corps, au point de vue de l'action que peut avoir leur présence sur la solubilité de l'or, n'est pas encore très bien élucidé. On sait seulement que l'accumulution d'un produit tel que le carbonate d'ammoniaque tend à favoriser la formation de certains corps (paracyanogène, acide azulmique) qui prennent naissance aux dépens du cyanure.

Dans l'essai des minerais, tailings, etc., un des premiers facteurs à déterminer est la consommation de cyanure qu'exigent ces matériaux. On constate généralement que, si la consommation est élevée, la majeure partie du cyanure est absorbé dès le début du contact. Voici comment on détermine cette fraction de la consommation :

Si le minerai (ou tailing) est acide, on le mélange avec un léger excès de soude caustique en solution, et l'on agite le tout à l'air libre pendant une demi-heure environ. On ajoute alors une quantité connue de liqueur titrée de cyanure, et l'on agite de nouveau pendant dix minutes, après quoi la solution est filtrée et le cyanogène déterminé dans la partie limpide. La différence des deux titrages donne la consommation.

Pour déterminer approximativement la cause de cette comsommation, on prélève une portion quelconque de la liqueur filtrée que l'on évapore presque à sec. On ajoute de l'acide sulfurique concentré, on continue à chauffer pour décomposer toute trace de cyanure et l'on chasse l'excès d'acide sulfurique. Les métaux se trouvent alors à l'état de sulfates ; on les sépare et les détermine par les méthodes usuelles. On admet que le zinc existait primitivement dans la liqueur à l'état de cyanure double de zinc et de potassium, le cuivre à l'état de cuprosocyanure de potassium et le fer à l'état de ferrocyanure.

La consommation de cyanure, calculée d'après les métaux trouvés en solution, est généralement plus faible que celle indiquée par le titrage du cyanogène après l'essai. La différence est admise comme représentant la décomposition due à d'autres causes que la présence des métaux. La consommation déterminée par l'essai du laboratoire est d'ailleurs invariablement plus forte que celle observée en pratique, probablement à cause de la moindre surface d'action de cyanure sur la matière première, l'orsqu'on opère sur de petites quantités.

La déterminafion du cyanure alcalin dans les solutions neuves ou résiduelles est presque toujours effectuée d'après la méthode de Liebig, c'est-à-dire par un titrage au nitrate d'argent jusqu'à formation d'un trouble permanent.

Avec les solutions pures, la méthode est très sxacte. Elle l'est beaucoup moins si le liquide contient de l'ammoniaque, laquelle dissout le cyanure d'argent. Mais, dans ce cas, on peut rendre à la méthode toute sa précision en additionnant l'essai d'un peu d'iodure de potassium. Dès que tout le cyanogène se trouve à l'état de cyanure double de potassium et d'argent, le nitrate d'argent qu'on laisse écouler de la burette donne aussitôt un précipité d'iodure d'argent pratiquement insoluble dans l'ammoniaque.

Si la solution renferme des sulfures, on peut les éliminer au moyen de carbonate de plomb avant de commencer le titrage.

Par contre, la présence de cyanure double de zinc et de potassium en même temps que d'hydrate ou de carbonate alcalin rend cette méthode absolument illusoire, s'il s'agit de déterminer uniquement le *cyanure alcalin libre*, par opposition au cyanogène existant à l'état de cyanure métallique double. D'autre part, Bettel [2] a remarqué que, dans une solution renfer-

(1) James : Cyanide Practice, *Inst. Min. and Metal.*, mai 1895.
(2) Bettel : *On the technical Analysis of Cyanid working solutions.*

mant à la fois du cyanure double de zinc et de potassium et une quantité suffisante de potasse caustique, le titrage au nitrate d'argent et à l'iodure de potaszium fournit non pas seulement le cyanogène à l'état de cyanure alcalin, mais le cyanogène total. La présence de potasse caustique libre aurait, en effet, pour résultat de décomposer le cyanure double, avec formation de cyanure alcalin d'après l'équation :

$$K^2ZnCy^4 + 4KHO = ZnK^2O^2 + 4KCy + H^2O$$

Les carbonates alcalins agiraient d'une façon analogue :

$$K^2ZnCy^4 + 4Na^2CO^3 + 2H^2O = 2KCy + 2NaCy + ZnNa^2O^2 + 4NaHCO^3$$

Si nous acceptons ces deux équations, il s'ensuit que le cyanure double de zinc et de potassium ne saurait prendre naissance tant que la solution renferme une quantité suffisante d'alcali caustique ou de carbonate alcalin. Par conséquent, pendant le passage des solutions à travers les extracteurs, il ne se formera jamais de cyanure double de zinc et de potassium tant que le liquide sera suffisamment alcalin.

Les équations généralement acceptées comme représentant les réactions qui se passent dans les extracteurs à zinc, et que James lui-même a définitivement adoptées, sont les suivantes :

(*a*) $$2KAuCy^2 + Zn = K^2ZnCy^4 + Au^2$$
(*b*) $$4KCy + Zn + H^2O + O = K^2ZnCy^4 + 2KHO$$
(*c*) $$4KCy + Zn + 2H^2O = K^2ZnCy^4 + 2KHO + H^2$$
(*d*) $$Zn + 2\ KHO = K^2ZnO^2 + H^2$$

A ces équations, il faut ajouter celle de Feldtmann :

(*e*) $$AuKCy^2 + H = HCy + KCy + Au$$

Celle-ci présente un très grand intérêt, puisqu'elle montre comment l'hydrogène dégagé peut jouer par lui-même un rôle important dans la précipitation de l'or.

Le fait que tout le cyanogène du cyanure double de zinc et de potassium peut être déterminé par titrage au nitrate d'argent en présence d'un excès d'alcali me semble explicable par une autre raison que celle fournie par Bettel. On peut supposer, en effet, que la réaction ne peut se produire qu'en présence d'un autre métal, tel que l'argent (et probablement aussi l'or) qui possède pour le cyanogène une affinité supérieure à celle du zinc.

En ajoutant une solution de nitrate d'argent à une solution de cyanure double de zinc et de potassium exempte d'alcali libre, je suis arrivé à prouver l'exactitudes de deux réactions suivantes :

(*a*) $$ZnCy^2,2KCy + AgAzO^3 = AgCy,KCy + KAzO^3 + ZnCy^2$$
(*b*) $$ZnCy^2,2KCy + 2AgAzO^3 = 2AgCy + 2KAzO^3 + ZnCy^2$$

Il est naturel de supposer que cette substitution de l'argent au zinc est encore plus facile en présence d'un excès d'alcali caustique qui a lui-même beaucoup d'affinité pour le zinc. Dans ce dernier cas, nous pouvons admettre la production simultanée des deux réactions suivantes :

(*a*) $$2ZnCy^2, 2KCy + 2AgAzO^3 = 2AgCyKCy + 2KAzO^3 + 2ZnCy^2$$
(*b*) $$2ZnCy^2 + 4KHO = ZnCy^2, 2KCy + ZnOK^2O + 2H^2O.$$

La portion de cyanure de potassium contenue dans le cyanure double formé en (*b*) entrerait alors de nouveau en réaction avec le sel d'argent d'après (*a*), et ainsi de suite jusqu'à ce que le zinc soit passé en totalité à l'état de zincate de potasse. Si l'alcali caustique est ainsi capable de servir de véhicule au cyanogène et de le transporter du zinc à l'argent, on s'explique dès lors pourquoi la présence d'alcali libre dans les solutions résiduelles de cyanure rend celles-ci plus aptes à dissoudre l'or et l'argent contenus dans les minerais ou tailings.

ESSAI DES SOLUTIONS RÉSIDUELLES

Il reste encore à trouver une méthode qui permette de titrer exactement le cyanure alcalin libre dans les solutions résiduelles qui renferment également du cyanure double de zinc et de potassium, de la potasse caustique et du carbonate de potasse.

En présence de ce carbonate seul, on peut traiter la liqueur par un excès de chlorure ou de nitrate de baryum et séparer par filtration le précipité de carbonate de baryte. On a alors une solution renfermant, au lieu de carbonate, un chlorure ou un nitrate alcalin qui ne gêne pas le titrage au sel d'argent.

En présence d'alcali caustique, la liqueur pourrait être additionnée d'un bicarbonate qui, avec l'alcali, donnerait un carbonate neutre. On retomberait ainsi dans le cas précédent. Mais il est pratiquement impossible d'ajouter à la liqueur la quantité de bicarbonate exactement nécessaire pour la saturation de l'alcali. Un excès de bicarbonate a pour résultat de mettre en liberté une quantité équivalente d'acide cyanhydrique ; une quantité insuffisante a pour effet de laisser une partie de l'alcali à l'état caustique.

En pratique, on se borne à conduire les essais comme je l'ai indiqué plus haut. Avec une marche normale, cette méthode fournit encore des indications fort utiles sur la richesse en cyanure des solutions employées.

Dans tout ce qui va suivre, je supposerai que la solution examinée renferme tous les composés ou une partie seulement des composés suivants : cyanure, alcali libre, cyanure double de zinc et de potassium, ferrocyanure et sulfocyanure de potassium, cyanates, urée, sels ammoniacaux, cyanurates, oxalates, etc., ainsi que les hydrates, carbonates, chlorures, sulfates et sulfures des métaux alcalins. Je suppose l'absence des composés cuivreux, du moins en quantité notable, car ces composés gênent considérablement la marche des essais que je décrirai plus loin. Je reviendrai d'ailleurs sur ce sujet à la fin de mon exposé. Les cas où le cuivre passe en quantités considérables dans les solutions cyanurées ne sont pas rares ; mais ce cuivre se précipite en partie dans les caisses à zinc. En général, il n'y a donc que de très petites quantités de cuivre dans les solutions résiduelles.

1. *Composés cyanogénés, etc.* — En agitant la solution avec un excès d'hydrate ou de carbonate ferreux et un peu de potasse caustique (exempte de chlorure) la totalité du cyanogène — aussi bien celui du cyanure de potassium que celui du cyanure double de zinc — passe à l'état de prussiate jaune. La réaction, qui se produit presque instantanément, peut être exprimée par l'équation suivante :

$$6KCy + FeO = K^4FeCy^6 + K^2O$$

et pour le cyanure double :

$$3(ZnCy^2,2KCy) + 2FeO + 4K^2O = 2K^4FeCy^6 + 3ZnOK^2O$$

La solution est débarrassée de l'excès d'hydrate ferreux par filtration, et partagée en deux portions. L'une est utilisée au titrage du prussiate jaune et du sulfocyanure séparément ; dans l'autre, on détermine à la fois le prussiate jaune, le sulfocyanure et le chlorure de potassium.

J'emploie, pour ces titrages, une modification de la méthode de Volhard. Je la préfère à la méthode au permanganate dont l'exactitude devient illusoire lorsque la solution renferme d'autres agents réducteurs. Dans une des portions, on verse donc un excès mesuré de solution décinormale d'argent. Le mélange est acidifié par l'acide nitrique pour dissoudre toute trace d'hydrate ou de cyanate d'argent qui aurait pu se déposer. Le précipité, formé de ferrocyanure, de sulfocyanure et de chlorure d'argent, est filtré sur un tampon de coton de verre ou d'amiante, et, dans la solution, on titre l'excès d'argent au moyen du sulfocyanure de potassium décinormal en employant le sulfate ferrique comme indicateur.

Au lieu de filtrer le précipité, on peut compléter le mélange à un volume connu au moyen d'eau distillée. On agite, et, après repos, on prélève au moyen d'une pipette un volume déterminé de la liqueur claire que l'on soumet au titrage comme précédemment. Le volume occupé par le précipité est, dans ce cas, assez faible pour pouvoir être négligé. Quoiqu'il en soit, il est toujours indispensable de ne titrer que des liqueurs parfaitement claires, puisque le ferrocyanure d'argent que contient le précipité réagit sur l'indicateur (sulfate ferrique) et fausse ainsi les résultats de l'essai.

Pour déterminer le ferrocyanure seul dans l'autre portion de la liqueur, on verse celle-ci dans une solution chaude d'un persel de fer contenant un peu d'acide libre. Le précipité de bleu de Prusse est filtré et lavé (?). On le décompose alors par la potasse caustique, on sépare l'hydrate de fer par filtration, et, dans la liqueur claire, on titre le prussiate jaune, soit par la méthode à l'argent décrite plus haut, soit par le permanganate après avoir acidifié la solution.

Le liquide débarrassé du bleu de Prusse par filtration contient tout le sulfocyanure. On précipite le fer par la potasse caustique, on filtre, on neutralise la liqueur et l'on y titre le sulfocyanure par la méthode de Barnes et Loddle (1). Cette méthode consiste à précipiter le sulfocyanure de potassium à l'état de sulfocyanure cuivreux au moyen d'une solution titrée de cuivre en présence d'un agent réducteur. On détermine la fin de la réaction au moyen de touches au prussiate jaune qui donne une coloration brune avec l'excès de cuivre.

Le cyanogène total — c'est-à-dire existant à la fois à l'état de cyanure simple et de cyanure double — peut être déterminé par titrage de la solution primitive au moyen d'une liqueur d'argent en présence d'un excès de potasse caustique et d'un peu d'iodure de potassium, comme je l'ai indiqué plus haut.

Dans cette opération, il est avantageux d'employer de la potasse aussi pure que possible ; et, même dans ces conditions, j'ai observé la formation d'un léger trouble blanchâtre peu de temps avant que le précipité jaune apparaisse Mais, autant que j'en puis juger par des expériences faites au moyen de cyanure double de zinc et de potassium parfaitement pur, ce trouble blanchâtre, dû à la formation d'iodure d'argent, peut être négligé, et le point où ce trouble vire au jaune peut être pris comme indiquant la transformation complète du cyanogène total en cyanure double de potassium et d'argent.

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, vol. II, p. 122.

Le cyanure double de zinc peut être calculé d'après la teneur de la solution en zinc. D'autre part, connaissant le cyanogène total (y compris celui du ferrocyanure déterminé comme nous l'avons vu plus haut) et le cyanogène correspondant à la fois au cyanure simple et au cyanure double de zinc, il est facile de calculer le ferrocyanure existant dans la solution primitive. (1*a*).

Une autre méthode permettant de déterminer tous les constituants cyanogénés peut être résumée ainsi qu'il suit :

On place un volume convenable de la solution résiduelle dans une cornue avec une solution de sulfate de zinc en quantité suffisante pour fixer la totalité du ferrocyanure à l'état de ferrocyanure de zinc qui est pratiquement inattaquable par l'acide sulfurique dilué. On ajoute alors un excès d'acide sulfurique dilué et l'on distille en ayant soin de recueillir le liquide condensé dans un excès d'alcali caustique. La solution recueillie peut alors être titrée à l'argent. On détermine ainsi le cyanogène existant à l'état de cyanure simple et de cyanure double.

Si la solution essayée contient des sulfures, on les élimine par agitation avec du carbonate de plomb et l'on filtre avant de distiller.

Le résidu de la cornue renferme tout l'acide ferrocyanhydrique à l'état de ferrocyanure de zinc insoluble dans l'acide sulfurique dilué. Il renferme également les sulfocyanures, chlorures, etc., en solution. Le précipité est séparé par filtratiou, puis décomposé par la potasse caustique pure. On détermine alors le ferrocyanure par la méthode de Volhard. D'autre part, on titre ensemble l'acide sulfocyanhydrique et l'acide chlorhydrique, puis l'acide sulfocyanhydrique seul par la méthode de Liddle.

2. *Carbonates, oxalates et sulfates.* — Ces composés peuvent être déterminés de la manière suivante :

On prélève trois portions de la solution à examiner. A la première, on ajoute un excès de sel de baryum, et aux deux autres un excès de sel de chaux. Le précipité barytique est traité par l'acide chlorhydrique, et le sulfate de baryte non dissous est pesé à la manière ordinaire.

D'autre part, on calcine le précipité de calcium fourni par la seconde prise d'essai afin de transformer les oxalates en carbonates. Le résidu est traité par un volume connu d'une solution titrée d'acide chlorhydrique ; après avoir chauffé doucement pour chasser le gaz dissous, on titre l'excès d'acide chlorhydrique par la potasse.

Le troisième précipité est placé dans une grande quantité d'eau. On décompose les oxalates et les carbonates par un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on titre au permanganate l'acide oxalique mis en liLerté.

3. *Bases en solution.* — On les dose comme je l'ai indiqué précédemment. Au cours de l'analyse, il peut être avantageux de déterminer la totalité des matières solides en évaporant la solution à sec. Mais cette méthode ne fournit qu'une approximation grossière, certains constituants pouvant être modifiés ou même volatilisés pendant l'évaporation. Tel est, en particulier, le cas des sels ammoniacaux.

4. *Sulfures en solution.* — Le seul procédé pratique, qui permette de déterminer rapidement le soufre dans les liqueurs cyanurées, consiste à préparer une solution de plomb de titre connu et calculé en soufre. Cette solution doit être extrêmement diluée de même que la solution cyanurée elle-même. On prend deux volumes égaux de la solution à essayer, et on les place dans des éprouvettes posées sur une feuille de papier blanc. On ajoute alors successivement à chacune des éprouvettes des volumes égaux et connus (10 centimètres cubes par exemple) de solution plombique, jusqu'à ce qu'une addition de plomb à l'une des éprouvettes ne fasse plus foncer la teinte par rapport à l'autre. On note alors le volume de solution plombique employé, et l'on en déduit le soufre.

5. *Cyanates, cyanurates, sels ammoniacaux et urée.* — La méthode que je propose est déduite d'expériences faites sur des mélanges artificiels de ces substances en proportions connues.

On ajoute d'abord à la solution un excès de nitrate de baryum pour décomposer les carbonates et les cyanurates. Si la solution primitive renferme de la potasse caustique libre, on la traite par une solution d'acide carbonique en très faible excès avant d'ajouter le sel de baryum. On sépare par filtration le carbonate et le cyanurate de baryte, et la solution claire est additionnée de nitrate d'argent. Si la solution est presque neutre, on peut employer comme indicateur le chromate de potasse pour s'assurer que la précipitation est complète. Si la solution n'est pas neutre, il n'y a aucun inconvénient à employer un léger excès de sel d'argent. La solution est filtrée, et le liquide clair est mis à part pour le dosage de l'urée et des sels ammoniacaux, comme je l'indiquerai plus loin.

Le précipité, formé en majeure partie de cyanure, sulfocyanure, ferrocyanure et chlorure d'argent, est agité avec de l'acide nitrique dilué pour dissoudre le cyanate L'argent qui passe en solution est déterminé par la méthode de Volhard après séparation de la partie insoluble. Le résultat du titrage permet de calculer le cyanate. Si l'on soupçonne la présence de cyanurate, on recommence l'opération précédente en remplaçant le nitrate de baryum par celui de calcium. Le cyanurate de chaux, étant soluble dans l'eau, passera dans le liquide clair séparé du précipité

de carbonate par filtration. On le titrera en même temps que le cyanate, comme je l'ai indiqué plus haut.

Au liquide filtré primitif, séparé du précipité argentique, on ajoute un peu de sel marin si le sel d'argent a été employé en excès. On sépare le chlorure d'argent par filtration, et l'on place le liquide clair dans une cornue. On ajoute un peu de potasse caustique et l'on distille pendant quelques minutes seulement. Le liquide condensé est reçu dans un volume connu d'acide chlorhydrique décinormal que l'on titre ensuite à la potasse.

Si la distillation n'a pas été trop prolongée, si elle a été conduite à température suffisamment basse, et si l'on n'a employé qu'un léger excès de potasse caustique, l'azote de l'urée ne passe pas avec l'ammoniaque, et l'urée elle-même reste intacte dans le résidu de la cornue. On la détermine par la méthode bien connue, en la décomposant par l'hypobromite de soude et mesurant le volume d'azote dégagé. On peut encore déterminer à la fois, par cette méthode, l'urée et l'ammoniaque, en opérant sur un volume connu de la liqueur claire séparée du précipité argentique, et calculer l'urée par différence.

6. *Alcalinité.* — Il est utile de déterminer de temps en temps l'alcalinité des solutions résiduelles mises en œuvre. On peut déterminer cette alcalinité par un titrage à l'acide, à froid; mais, comme l'a montré Bettel, le point de neutralisation des divers constituants contenus dans la solution varie suivant l'indicateur employé. Il est donc utile de faire plusieurs titrages en employant des indicateurs différents.

NOTE SUR LE RÔLE DU CUIVRE DANS LES SOLUTIONS CYANURÉES

Comme je l'ai indiqué précédemment, la présence d'une quantité notable de cuivre dans les solutions cyanurées rend illusoire l'exactitude de quelques-unes des méthodes décrites, et en particulier de celle que j'ai indiquée comme permettant de doser séparément le cyanure simple et le cyanure double, d'une part, et le ferrocyanure d'autre part. Le dosage du sulfocyanure devient également impossible en présence de cuivre. La raison en est que le cuprosocyanure de potassium se comporte vis-à-vis des réactifs d'une façon bien différente du cyanure double de zinc et de potassium. Par exemple, il ne donne pas de ferrocyanure de potassium lorsqu'on le traite par l'hydrate ferreux et la potasse caustique. Son acide cyanhydrique ne peut être déterminé directement par titrage à l'argent, en présence ou en l'absence de potasse caustique. Le cuprosocyanure de potassium, chauffé en présence d'acide sulfurique dilué, se décompose avec mise en liberté d'acide cyanhydrique; mais cette décomposition s'effectue beaucoup plus difficilement que celle du cyanure double de zinc et de potassium. Par contre, si la solution renferme un ferrocyanure quelconque, fût-ce même du ferrocyanure de zinc, le cuivre provenant de la décomposition du cuprosocyanure déplace le zinc pour donner du ferrocyanure de cuivre. Ce dernier est considéré généralement comme insoluble dans l'acide sulfurique dilué. Mais, en réalité, il ne résiste pas aussi bien que le ferrocyanure de zinc à l'action de ce réactif, surtout à la température de l'ébullition; il se décompose lentement en dégageant de l'acide cyanhydrique. La décomposition est cependant si lente que, pour recueillir tout l'acide cyanhydrique de ce composé, il faut prolonger la distillation pendant de longues heures. S'il n'en était pas ainsi, l'addition d'un sel de cuivre au ferrocyanure de zinc et la distillation du mélange en présence d'acide sulfurique dilué permettraient de recueillir la totalité de l'acide cyanhydrique correspondant au sel de zinc.

L'acide ferrocyanhydrique en combinaison dans le ferrocyanure de cuivre peut cependant être déterminé par la méthode de Volhard aussi facilement et aussi exactement que celui du composé zincique correspondant. On titre au nitrate d'argent après avoir eu soin de filtrer l'hydrate cuivrique précipité par le traitement à la potasse caustique. On peut encore doser l'acide cyanhydrique total, et séparer approximativement l'acide cyanhydrique correspondant au cyanure de potassium et au cyanure double de zinc de celui qui existe à l'état de ferrocyanure, en distillaat la solution en présence d'acide sulfurique dilué comme je l'ai exposé au paragraphe (1*a*). Si la solution renferme également du ferrocyanure, une trace de ferrocyanure de cuivre pourra être décomposée pendant cette distillation. La proportion de cyanogène trouvée dans la portion distillée sera donc un peu supérieure à celle existant réellement dans la solution à l'état de cyanure simple et de cyanure double de zinc; quant à la proportion d'acide ferrocyanhydrique dosée dans les ferrocyanures insolubles restés au fond de la cornue, elle sera un peu inférieure à celle qui existe réellement dans la solution essayée.

Encore une fois, toutes les méthodes que je viens de décrire ne sauraient être considérées comme rigoureuses, surtout si l'on tient compte de la complexité des matières en présence, et de leur nature instable. Néanmoins, dans la pratique industrielle, elles peuvent rendre de très grands services. Leur application judicieuse permettra de déterminer rapidement la dose approximative de cyanure à employer pour le traitement d'un minerai dont on connaîtra la composition; et, dans les cas de fonctionnement anormal, elle permettra de rechercher les causes, parfois multipliés, qui influent sur la consommation de cyanure.

La métallurgie du nickel aux Etats-Unis.

Par **M. Titus Ulke**.

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, III, N° 23, p. 521).

La fusion au cubilot des minerais de nickel canadiens fournit une matte brute dont la composition moyenne est la suivante :

Cuivre	20-25 %	Nickel	18-23 %
Fer	25-35 »	Soufre	20-30 »

Cette matte est expédiée aux États-Unis où elle est traitée de différentes façons, suivant que l'on cherche à obtenir un alliage de cuivre et nickel ou chacun de ces deux métaux séparément.

Dans le premier cas, on concentre la matte au convertisseur, on grille le sulfure mixte exempt de fer et l'on réduit le mélange d'oxydes.

Dans le second cas, on sépare le cuivre du nickel par fusion de la matte brute avec un mélange de coke et de sulfate de soude, et l'on procède à une série de liquations des sulfures mixtes ainsi formés.

Je vais décrire sommairement ces deux types de procédés.

I

La fonderie de Sudbury appartient à la *Canadian Copper Company*. On y traite journellement 25 tonnes de minerai canadien qui fournissent environ 15 tonnes de matte raffinée. La fusion se fait au cubilot, et la matte brute est coulée directement dans un convertisseur très analogue à ceux que l'on emploie aujourd'hui dans certaines raffineries de cuivre. L'usine de Sudbury ne possède que trois convertisseurs : l'un en marche, le second au rhabillage, le troisième en réserve, prêt à fonctionner.

La matte raffinée que l'on coule du convertisseur présente la composition moyenne suivante :

Nickel	45 %
Cuivre	40 »
Soufre	15 »

Ici, l'arrêt du soufflage ne peut être déterminé par l'allure des flammes, comme dans le cas du convertisseur-acier, mais simplement par l'aspect des scories, et surtout par une longue pratique de l'opération. La scorie renferme rarement plus de 2 % de cuivre et 3,5 % de nickel. On la repasse au cubilot de première fusion.

Voici, pour le dernier exercice, la composition moyenne de la matte de Bessemer :

Cuivre	43,36 %	Fer	0,30 »
Nickel	39,96 »	Soufre	13,76 »

Elle renferme, en outre :

Argent	7 onces à la tonne.
Or	0,1-0,2 —
Platine et palladium	0,5 —

L'alliage nickel-cuivre que l'on produit par grillage de cette matte et réduction de l'oxyde obtenu contient en moyenne 51 % de cuivre, 48 % de nickel, un peu de fer, de silicium et de carbone. C'est le « métal blanc » commercial.

Dans une notice publiée récemment, j'ai décrit le procédé d'affinage électrolytique de la matte de Bessemer [1]. Je me borne à rappeler que l'on précipite le cuivre en solution sulfurique au moyen d'un courant de faible densité. Le nickel est précipité à son tour en forçant simplement la densité de courant. Quant aux métaux précieux, ils restent dans les schlamms que l'on traite à part.

La matte de cubilot se vend d'après son titre en cuivre et en nickel. On paye en général 8,75 cents la livre (453 grammes) de nickel et 3,40 cents la livre de cuivre. L'usine d'affinage d'Hamilton (chutes du Niagara) paye environ 53 dollars la tonne de matte brute rendue à Hamilton. Pour les contracts supérieurs à 400 tonnes par mois, la *Canadian Copper Company* s'engage à ne pas faire payer les métaux précieux contenus dans la matte.

L'affinage de la matte brute au convertisseur revient à 12-15 dollars par tonne. La tonne de matte raffinée (contenant environ 800 livres de cuivre et de nickel) se vend 120-180 dollars à Sudbury. Ce prix varie d'ailleurs avec l'importance du contrat et avec la teneur de la matte en métaux précieux (or, argent, platine et palladium).

Aux cours actuels du nickel et du cuivre, il existe une marge de 150-200 dollars par tonne entre le prix de la matte de Bessemer et la valeur marchande des métaux affinés. Cet écart pourrait largement couvrir les frais d'un affinage électrolytique. A l'usine de la *Cataract Power*

(1) *Moniteur Scientifique*, juin 1897, p. 450.

Company (Hamilton) la force électrique revient à 16-20 dollars le cheval-an pour une marche normale de 24 heures par jour.

La *Canadian Copper Company* construit actuellement à Cleveland (Ohio) une usine pour l'affinage électrolytique des mattes de Bessemer.

II

J'arrive au procédé actuellement employé par l'*Orford Company* pour le traitement des mattes de Sudbury.

La matte brute est refondue au cubilot avec un mélange de coke et de sulfate de soude. Ce dernier est réduit à l'état de sulfure de sodium qui se combine à la majeure partie du fer et du cuivre. A la coulée, il s'opère une véritable liquation entre cette combinaison, peu dense, et le sulfure de nickel qui gagne le fond de la lingotière. D'un coup de masse on sépare sans difficulté la croûte cuivreuse du culot riche en nickel.

La croûte obtenue dans une première opération est concassée et refondue dans un second cubilot avec un peu de matte brute et une charge suffisante de coke. Dans cette opération, appelée « fusion des croûtes » le sodium absorbe une partie du soufre associé au nickel, et le sulfure de sodium qui en résulte se combine à une nouvelle quantité de cuivre et de fer. On obtient ainsi, à la coulée, une nouvelle croûte plus riche en cuivre que la première, et un nouveau culot riche en nickel.

L'opération parallèle, c'est-à-dire la « fusion des culots » nécessite un troisième cubilot. On y charge les culots provenant des deux premiers cubilots ainsi qu'une quantité calculée de coke et de sulfate de soude. La coulée donne un nouveau culot formé de sulfure de nickel presque pur. Ce sulfure est broyé et grillé dans un réverbère avec une certaine quantité de sel marin. La presque totalité du nickel passe à l'état d'oxyde, tandis que le cuivre et les métaux précieux se transforment en chlorures ou sulfates. On lessive la charge refroidie, et la solution claire est précipitée par de la ferraille. On obtient ainsi un cuivre de cémentation dont la composition moyenne est la suivante :

Cuivre	80 °/₀
Platine	60 onces à la tonne.
Palladium	40 » »

Cette dernière opération a été quelque peu modifiée. Actuellement, la solution cuprifère est d'abord débarrassée des métaux précieux par précipitation, et la solution claire est versée sur des croûtes de première fusion chaudes qui absorbent le cuivre.

A l'usine de l'*Orford Company* (Constables-Hook, New-Jersey), on réduit l'oxyde de nickel obtenu au réverbère, et on coule le métal en plaques que l'on utilise comme anodes.

Ces anodes contiennent généralement :

Nickel	95 — 96 °/₀	Carbone	0,45 °/₀
Cuivre	0,2 — 0,6 »	Soufre	3,00 »
Fer	0,75 »	Platine	0,5 once à la tonne.
Silicium	0,25 »		

Les anodes de l'*Orford Company* sont affinées à l'usine de la *Balbach Company*, à Newark. La composition du bain d'affinage est mal connue. Je crois cependant savoir qu'on électrolyse le cyanure double.

Les feuilles de nickel recueillies à la cathode présentent la composition suivante :

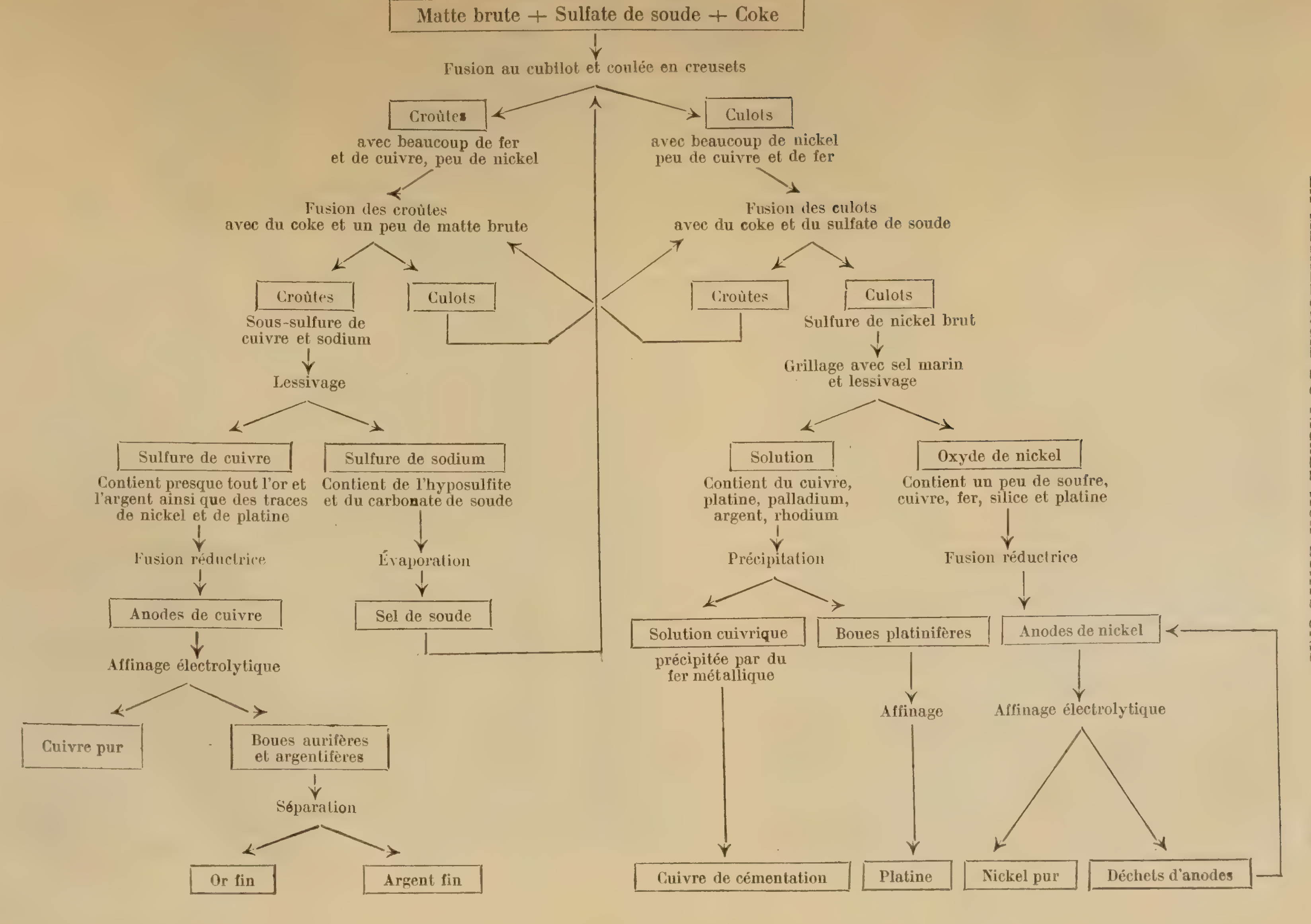
Nickel	99,5 — 99,7 °/₀	Soufre	0,02 °/₀
Cuivre	0,1 — 0,2 »	Fer	0,10 »
Arsenic	0,03 »	Platine	traces

Les boues recueillies au fond des cuves sont traitées à part pour l'extraction du platine.

Il me reste à parler du traitement des croûtes riches en cuivre. Ces croûtes, composées en majeure partie de sulfure double de cuivre et de sodium, sont épuisées par l'eau. On obtient ainsi un dépôt de sulfure de cuivre insoluble ; quant à la solution, elle renferme du sulfure de sodium, de l'hyposulfite et du carbonate de soude. On l'évapore à sec, et le sel de soude ainsi obtenu est utilisé pour la fusion de nouvelles charges de matte.

Le sulfure de cuivre renferme la presque totalité de l'or et de l'argent contenus dans la matte brute ; il renferme également des traces de platine et de nickel. On le réduit au réverbère par les procédés connus, et l'on coule le métal en plaques. Ces plaques sont utilisées comme anodes en bain sulfurique. On obtient ainsi du cuivre pur et des boues que l'on fond avec du plomb pauvre. La séparation de l'or et de l'argent se fait par les procédés habituels.

On trouvera dans le diagramme ci-joint un résumé des différentes opérations que je viens de décrire.


PROCÉDÉ AMÉRICAIN D'AFFINAGE DU NICKEL
Matte brute + Sulfate de soude + Coke
Fusion au cubilot et coulée en creusets
Croûtes
avec beaucoup de fer et de cuivre, peu de nickel
Culots
avec beaucoup de nickel peu de cuivre et de fer
Fusion des croûtes avec du coke et un peu de matte brute
Fusion des culots avec du coke et du sulfate de soude
Croûtes
Culots
Croûtes
Culots
Sous-sulfure de cuivre et sodium
Sulfure de nickel brut
Lessivage
Grillage avec sel marin et lessivage
Sulfure de cuivre
Contient presque tout l'or et l'argent ainsi que des traces de nickel et de platine
Sulfure de sodium
Contient de l'hyposulfite et du carbonate de soude
Solution
Contient du cuivre, platine, palladium, argent, rhodium
Oxyde de nickel
Contient un peu de soufre, cuivre, fer, silice et platine
Fusion réductrice
Évaporation
Précipitation
Fusion réductrice
Anodes de cuivre
Sel de soude
Solution cuivrique
précipitée par du fer métallique
Boues platinifères
Anodes de nickel
Affinage électrolytique
Affinage
Affinage électrolytique
Cuivre pur
Boues aurifères et argentifères
Séparation
Or fin
Argent fin
Cuivre de cémentation
Platine
Nickel pur
Déchets d'anodes

Le principe même de la méthode d'Orford (séparation du nickel et du cuivre par formation d'un sulfure double de cuivre et de sodium) n'est pas nouveau. Il a été indiqué successivement par C. Schafhaütl en 1839, par W. Jefferies en 1840, par T. Bell en 1842 et par W. Gossage en 1845-1850. Bartlett et Thompson n'en restent pas moins les vrais inventeurs du procédé, tel qu'il fonctionne aujourd'hui pour la production de l'oxyde de nickel employé dans la fabrication des blindages américains.

Dans les deux brevets en date du 10 janvier 1893 (n°s 489574 et 489576), Thompson revendique « la fusion du minerai ou de la matte de nickel avec un excès de sulfure alcalin, de manière à obtenir, par coulée en lingotière, un culot de sulfure de nickel et une croûte renfermant tout l'alcali combiné au cuivre sous forme de sulfure mixte ». Ces croûtes, refondues avec du nickel brut, fournissent un nouveau culot de sulfure de nickel. Quant au nickel brut, on l'obtient en fondant la matte de première fusion avec un carbonate alcalin.

Le brevet de Bartlett (n° 499314 du 13 juin 1893) vise « la fusion du minerai ou de la matte avec les bisulfates, sulfates, nitrates ou carbonates alcalins » en vue d'obtenir également un sulfure de nickel brut qui se sépare par liquation et que l'on purifie par des fusions répétées avec les mêmes fondants.

J'ai dit plus haut que le principe même du procédé Orford n'est pas nouveau. Alexander Parkes avait déjà indiqué en 1876 [1] une méthode de fusion du minerai de nickel « avec du charbon et un fondant convenablement choisi ». Or, parmi les fondants indiqués par l'auteur, nous retrouvons la *pyrite de cuivre* et le *sulfure de sodium*. Les minerais canadiens renfermant de la pyrite de cuivre, on voit que le procédé de Bartlett (fusion en présence de coke et de sulfate de soude) est pratiquement identique à celui de Parkes.

L'affinage électrolytique du nickel ne présente aucune difficulté. Comme électrolyte, on peut employer une dissolution de sel de nickel dans le cyanure de potassium, ou bien une solution ammoniacale de sulfate de nickel. Le bain doit être exempt de cuivre, d'arsenic et de fer.

La *Balbach Smelting and Refining Company* livre le nickel électrolytique en plaques de 50 × 75 centimètres. Leur épaisseur est généralement de 9 millimètres. La production est d'environ 450 kilos par jour. En raison même de la texture du métal, il est impossible de cisailler ces plaques sans déchirures. Il est d'ailleurs extrêmement difficile d'obtenir le nickel en plaques plus épaisses, car, par suite d'une oxydation superficielle, le métal se dépose en feuillets. On peut obvier à cet inconvénient en électrolysant des solutions cyanurées ; mais, dans ce cas, le platine passe en solution et se dépose avec le nickel.

Le point faible du procédé d'affinage électrolytique du nickel est toujours la grande quantité de déchets d'anodes. Même avec des anodes très pures, le déchet est rarement inférieur à 40 %.

Procédé de fabrication de blindages et autres cuirassements en acier,

Par la Société anonyme des hauts-fourneaux, forges et aciéries de Denain et Anzin

Le nouveau procédé de fabrication des blindages à haute résistance au choc, dont l'invention est due à M. Jean Werth, directeur des services techniques de nos usines, réalise entièrement la production des plaques de blindage en acier de composition chimique homogène, dont la face d'impact possède une dureté aussi grande que celle obtenue par cémentation et trempe. Cette dureté est uniforme, non seulement à la surface, mais elle est conservée sur une hauteur proportionnelle à l'épaisseur totale des plaques, pour décroître ensuite régulièrement jusqu'à la face opposée, dite d'application.

Par ce procédé, on peut aussi réaliser une décroissance régulière de dureté dans l'épaisseur totale, en conservant une couche aussi épaisse qu'on le désire de dureté maxima uniforme, à partir de la face d'impact, et une couche d'épaisseur également variable de malléabilité maxima uniforme, à la face opposée ou d'application.

Ce résultat est atteint par deux opérations de chauffage sur les plaques forgées ou laminées, l'une à la température élevée du rouge cerise au rouge cerise clair, pour le durcissement de la face d'impact, l'autre à la température basse du rouge naissant ou rouge sombre, pour la malléabilisation de la face d'application.

Chaque chauffage est simplement suivi d'un refroidissement ordinaire à l'air ou dans les cendres.

Ce mode de traitement est, par suite, absolument différent de ceux actuellement en usage pour le durcissement par cémentation ou carburation directe et par les trempes dans les liquides de réfrigérance variable.

---

(1) Bevet anglais, n° 540 du 10 février 1876.

L'obtention d'un durcissement énergique des plaques en acier homogène et sans modification de la composition chimique du métal, par un chauffage à la température du rouge cerise au rouge cerise clair avec refroidissement ordinaire à l'air ou dans les cendres, est un résultat qui est diamétralement opposé à celui réalisé par les aciers forgés ou laminés actuellement employés dans la fabrication des plaques de blindage et des cuirassements.

Les aciers employés pour l'application de notre procédé spécial de fabrication des plaques de blindage sont obtenus au four Martin.

Ils sont caractérisés particulièrement par la combinaison au fer carburé, pur de soufre et de phosphore, d'une teneur : soit de nickel ou de cobalt, pouvant varier, suivant le durcissement final désirable, de 5 à 15 %; soit de manganèse de 2 à 12 %; soit d'un alliage de nickel ou cobalt et de manganèse, dans les proportions précédentes. La présence normale dans l'acier du silicium, du chrome et du tungstène n'altère pas l'action de la chaleur pour l'obtentiondu durcissement ou de la malléabilité dans le traitement final des plaques de blindage.

La présence du nickel ou du cobalt ou du manganèse ou d'un alliage de ces métaux est nécessaire par leur action directe sur le carbone, sur le fer et les autres éléments chimiques du métal, pour obtenir les deux transformations allotropiques des constituants de l'acier sous l'influence de la chaleur : celle produisant le durcissement pour les températures comprises entre le rouge cerise et le rouge cerise clair, et celle produisant la malléabilité pour les températures comprises entre le rouge naissant et le rouge sombre, sans aucune modification de la composition chimique élémentaire.

On obtient ainsi une série extrêmement nombreuse d'aciers à composition variable, pouvant fournir, malgré la variété des éléments constitutifs, des résultats physiques comparables entre eux par la présence du nickel, du cobalt ou du manganèse, et ayant simultanément pour caractéristiques essentielles : le durcissement, par le chauffage entre le rouge cerise et le rouge cerise clair, et la malléabilité, par le chauffage entre le rouge naissant et le rouge sombre, ces deux chauffages n'étant suivis que du refroidissement en usage, à l'air ou dans les cendres, pour les opérations courantes du recuit normal des aciers ordinaires.

Toutes ces nuances d'aciers spéciaux se forgent ou se laminent sans difficulté et dans les conditions ordinaires de chauffage actuellement en usage dans la fabrication des plaques de blindage.

A la suite de cette opération, analogue à toute opération de forgeage ou de laminage, les plaques de blindage de notre fabrication sont refroidies sans crainte de tapures et sans précautions spéciales à l'air libre.

Après cette opération ordinaire, les plaques de blindage sont placées dans un four ordinaire froid, et réchauffées lentement et uniformément dans toute la masse entre le rouge naissant et le rouge sombre. On peut, pour ce chauffage, utiliser tous les fours à recuire à températures réglables jusqu'au rouge sombre.

Le rouge sombre est atteint pour les plaques ayant les teneurs les plus faibles précédemment indiquées pour les éléments métalliques nécessaires au durcissement (nickel, cobalt et manganèse).

Le rouge naissant est appliqué pour le chauffage aux plaques ayant les teneurs les plus élevées de mêmes éléments métalliques

Les éléments de blindages amenés uniformément à la température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre sont retirés du four et déposés, pour leur refroidissement normal à l'air, sur des tréteaux dans l'atelier.

Après refroidissement, elles sont usinées par les procédés ordinaires à leurs dimensions respectives.

A cet état, le métal de la plaque est homogène et malléable, et peut se travailler à froid dans les conditions normales d'un acier ordinaire ayant une résistance de 60 à 75 kilogrammes par millimètre carré.

Les éléments des essais physiques de nos aciers pour plaques de blindage sont caractérisés, après la malléabilisation par le chauffage à basse température suivi de refroidissement ordinaire, par les chiffres suivants :

E de 50 à 80 kilogrammes par millimètre carré ;
R 70 à 100 kilogrammes par millimètre carré ;
A (mesure sur barrette de 100) 25 %... 15 %.

Pliage $\left(\text{sur barre plate de } \frac{30}{10}\right)$ à bloc avec rayon égal à deux fois l'épaisseur.

Absence de fragilité au choc et travail normal à l'outil à froid pour le coupage des rives, le perçage et le taraudage des trous d'attache, le découpage des embrasures, etc.

Comme exemple d'application, nous indiquons ci-dessous trois compositions d'aciers spéciaux : l'une de la nuance douce pour cuirassements minces, l'autre de la nuance dure pour cuirassements épais.

EXEMPLE N° 1. — *Composition chimique pour nuance douce.*

C.	0,30 à 0,35
Si	0,10 à 0,12
S.	0,02 à 0,04
Ph	0,02 à 0,05
Mn	0,30 à 0,40
Chrome	0,35 à 0,45
Nickel	5,50 à 7,00

Résultats physiques après malléabilisation par chauffage entre le bois bien flambant et le bois flambant (rouge sombre dans l'obscurité).

E.	50 à 55 kgr.
R	70 à 78 »
All. % sur 100.	25 à 20 %
Pliage sur plat de $\frac{30}{10}$	à bloc.

EXEMPLE N° 2. — *Composition chimique pour nuance dure.*

C.	0,35 à 0,40
Si	0,10 à 0,15
S.	0.02 à 0.04
Ph	0,02 à 0,05
Mn	0,35 à 0.60
Chrome	0,80 à 1,20
Nickel	12,00 à 14,00

Résultats physiques après malléabilisation par chauffage entre le bois fumant et le bois étincelant (rouge naissant dans l'obscurité).

E.	75 à 80 kgr.
R.	90 à 100 »
All. % sur 100.	17 à 15 %
Pliage sur plat $\frac{30}{10}$ à bloc.	

EXEMPLE N° 3. — *Composition chimique pour nuance dure.*

C.	0,35 à 0,40
Si	0,10 à 0,12
S.	0.02 à 0 04
Ph	0,02 à 0,05
Mn	2,50 à 3,50
Chrome	0.30 à 0,45
Nickel	6,00 à 8,00

Résultats physiques après malléabilisatisn, du bois étincelant au bois légèrement flambant (rouge naissant dépassé dans l'obscurité).

E.	80 à 85 kgr.
R	100 à 105 »
All. % sur 100.	12 à 10 %
Pliage sur plat $\frac{30}{10}$	60°.

Les plaques usinées sont prêtes pour le durcissement de la face d'impact avec pénétration de ce durcissement sur une épaisseur variable à volonté, quelle que soit l'épaisseur totale du blindage. On obtient ce résultat en amenant la face d'impact, sur l'épaisseur désirable, à la température comprise entre le rouge cerise et le rouge cerise clair, par le chauffage progressif et uniforme de cette face d'impact avec protection suffisante de la face d'application par un refroidissement à l'air ou à l'eau, pour que, sur cette face d'application la température ne dépasse en aucun point le rouge naissant, qui est la température correspondante au bois bien fumant, soit 450 à 500° au maximum.

La vérification de cette température, relativement basse, peut être observée rapidement en divers points de la plaque, soit au moyen du pyromètre électrique de M. H. Le Chatelier, soit au moyen de lames métalliques permettant de suivre l'élévation de la température sur la face d'application (étain, plomb, zinc, etc.), soit par tout autre moyen convenable.

La face d'application ayant été préalablement malléabilisée dans toute sont étendue par le premier chauffage nécessaire à l'usinage des plaques, on peut facilement, pour les plaques épaisses, maintenir froide la face d'application par un courant d'eau continu pendant le chauffage de la face d'impact au rouge cerise pour le durcissement.

Pour cette opération du durcissement, on peut former simplement une ou plusieurs des parois extérieures du four à chauffer par les plaques elles-mêmes, la face d'application formant la surface extérieure du four.

Les flammes, à la sortie du foyer, se répandent par des carneaux uniformément répartis sur sa longueur et sa largeur dans l'enceinte formée par la (ou les) plaques et les autres faces en maçonnerie réfractaire.

Le départ des flammes est réglé par des registres, de façon à obtenir une température uniforme à l'intérieur du four, température qui sera maintenue au rouge cerise clair pendant le temps suffisant nécessaire à la pénétration de cette chaleur sur l'épaisseur désirable, suivant l'épaisseur même des plaques.

Le chauffage au gaz de gazogène est préférable au chauffage à la houille, pour la facilité du réglage des températures successives, jusqu'à celle maxima du cerise clair.

Pendant le chauffage, on produit trois ou quatre ralentissements dans l'arrivée des gaz, afin d'équilibrer constamment l'absorption de la chaleur par les plaques à durcir.

On peut également, et très rapidement, employer pour le chauffage sur une épaisseur définie au rouge cerise à partir de la face d'impact, des bains métalliques, et en particulier des bains de plomb chauffés à la température du cerise clair.

Après nettoyage de la surface du bain métallique, on immerge la plaque, la face d'impact en-dessous, à la profondeur réglée pour l'épaisseur du durcissement. On maintient la température du bain métallique constante à la chaleur du rouge cerise au rouge cerise clair, en vérifiant cette température par le pyromètre gradué de M. H. Le Chatelier ou par tout autre moyen convenable. On refroidit par un courant d'air la face supérieure non immergée, pour permettre à la température de cette face de se maintenir au-dessous du rouge sombre.

Après vérification de l'uniformité de la température du rouge cerise clair sur la face d'impact, et de la pénétration sur l'épaisseur désirable de la chaleur correspondante entre le rouge cerise clair et le rouge cerise, avec décroissance uniforme vers la face d'application, on sort la plaque du bain métallique, pour permettre le refroidissement normal à l'air de la face d'impact, mais en évitant, comme pendant le chauffage, l'élévation de la température au-dessus du rouge sombre sur la face d'application. Lorsque la température de la face d'impact est comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre, on supprime le refroidissement plus actif de la face d'application, et la plaque, déposée sur tréteaux dans l'atelier, continue à se refroidir complètement et uniformément.

Les plaques de blindage ayant subi le durcissement par cette opération de chauffage entre le rouge cerise et le rouge cerise clair sur la face d'impact sont terminées complètement comme opération métallurgique.

Si les plaques doivent être livrées planes, il n'y a plus qu'à compléter le perçage et le taraudage des trous d'attache. En cas de voilement par le chauffage de la face d'impact au rougo cerise, on redresse complètement la plaque au pilon, en profitant de la chaleur du métal, lorsqu'on arrête le refroidissement de la face d'application, c'est-à-dire lorsque la plaque atteint uniformément la température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre.

Si la plaque doit être gabariée sous forme courbe, cintrée ou complexe, on travaille à la presse ou au pilon la plaque, après l'opération de la malléabilisation et le coupage des rives.

Ce travail peut s'exécuter entièrement à la température normale du forgeage ou de l'emboutissage des plaques ordinaires.

La forme désirable étant obtenue, on produit de nouveau la malléabilisation totale par le chauffage uniforme dans toute la masse, à la température basse du rouge naissant au rouge sombre, suivi du refroidissement normal à l'air.

On procède alors au durcissement de la face courbe d'impact, mais en chauffant cette face, par des flammes, et non au contact d'un bain métallique liquide, afin de régulariser, comme pour les plaques à faces planes, la température du rouge cerise au rouge clair, sur toute la face courbe d'impact et à la profondeur uniforme désirable.

On opère le refroidissement comme pour les plaques planes, en profitant également de la température au-dessous du rouge sombre, pour rectifier au pilon ou à la presse le gabariage final.

Les caractéristiques de l'acier à blindage durci par notre procédé ne peuvent être obtenues par des essais de traction, vu l'impossibilité de préparation des éprouvettes, le métal résistant à tout travail à l'outil, soit de tour, soit de rabotage ou de burinage.

Avec de très grandes difficultés, nous avons pu, sur les nuances douces des aciers pour plaques, faire préparer quelques éprouvettes après durcissement, caractérisées par les résultats suivants :

E.	100 à 140 kgr.
R	130 à 180 »
All. °/₀ sur 100	12 à 4 °/₀

Le métal résiste bien au choc, mais l'angle de pliage avant rupture est supérieur à 90°.

Les nuances douces peuvent utilement être employées pour les blindages minces, en réservant les nuances dures pour les blindages de ceintures ou de tourelles, de moyennes et fortes épaisseurs.

Après durcissement de la surface d'impact, pour les nuances dures, le métal ne peut être entamé par aucun outil sur toute l'épaisseur transformée par le chauffage à haute température; mais on peut travailler normalement la face d'application sur l'épaisseur du métal malléabilisé par le chauffage à la température basse.

Procédé de fabrication du zinc au moyen des gaz zincifères, et son application aux procédés connus.

Par **M. R.H.T. Biewend et la Société de l'industrie du zinc à Neumühl-Hamborn.**

La distillation du zinc, cet unique procédé employé pratiquement pour extraire le zinc de ses minerais par voie sèche, comprend deux phases :

1° La séparation du zinc des éléments non volatils de la matière brute (gangue, etc.,) par la gazéification du métal ;

2° La condensation du zinc contenu dans les vapeurs pour obtenir ce métal à l'état liquide.

Nous avons perfectionné cette deuxième phase de l'extraction métallurgique du zinc, c'est-à-dire la condensation, de manière à obtenir également à l'état fondu le zinc contenu dans des mélanges gazeux, où le métal est considérablement dilué par d'autres gaz.

Les essais faits jusqu'à ce jour pour trouver un procédé de condensation convenable des gaz provenant de la fusion des minerais zincifères dans le four à soufflage sont toujours restés infructueux, pour la raison suivante : on s'est imaginé qu'il était impossible de condenser à l'état liquide le zinc contenu dans les gaz du four. On indique, comme raison de cet insuccès, soit la présence inévitable de l'acide carbonique dans les gaz, soit la dilution du zinc dans ces derniers. Mais, en raisonnant ainsi, on ne tient nullement compte de ce fait que, dans les pays du Unterharz, pendant de nombreuses années, on a employé pratiquement et avec beaucoup de succès un procédé de condensation des gaz au four, dont la teneur en zinc était tout à fait minime.

En ce qui concerne la condensation du zinc, on peut donner les règles générales suivantes :

1° Avoir soin d'utiliser des gaz aussi concentrés que possible, ce qui facilite considérablement la condensation.

2° Empêcher l'air, la vapeur d'eau et l'acide carbonique de se mélanger aux gaz.

3° Ne pas laisser descendre au-dessous de 450° C environ la température des gaz, avant que la condensation soit terminée.

4° Faciliter et accélérer par des moyens convenables la transformation des petites bulles de zinc en gouttes liquides.

Etudions de plus près ces quatre règles.

1° En ce qui concerne la première prescription, elle est suivie généralement, autant qu'il est possible, dans la distillation ordinaire en vases clos, depuis qu'on emploie, comme agent réducteur, de l'anthracite ou du coke pauvre en gaz.

C'est chose bien moins facile avec les procédés au four, proposés ou expérimentés. Dans ce cas, à l'oxyde de carbone se produisant au moufle dans la réduction de l'oxyde de zinc, viennent encore s'ajouter les produits de combustion de tout le combustible nécessaire à la volatilisation du zinc et à la fusion de la charge. Avant de pénétrer dans le condensateur, l'acide carbonique des produits de combustion doit donc être transformé en oxyde de carbone, et il en résulte une nouvelle augmentation des gaz. Un moyen excellent, pour diminuer les produits de combustion mélangés aux vapeurs de zinc, consiste dans le remplacement partiel du combustible par de l'air chaud insufflé. Le chauffage de l'air des souffleries doit être poussé aussi loin qu'il est possible, pour cette raison déjà mentionnée, qu'on a à sa disposition sans aucun frais un combustible qui convient particulièrement dans ce but, à savoir les gaz privés de zinc.

Un deuxième moyen, également très précieux pour enrichir les gaz du four, et qui forme une partie de notre invention, consiste à chauffer la chemise du four jusqu'au gueulard (en tant qu'il n'y a pas à craindre une notable volatilisation de zinc dans le four) en y insufflant de l'air, et à ne pas guider à travers le condensateur les gaz sortant du gueulard, ce qui a pour effet de concentrer tout le zinc dans le résidu des gaz à éloigner de la partie inférieure du four.

2° La deuxième prescription, à savoir : maintenir éloignés les gaz oxydants, est suivie dans la distillation en cornues, d'autant plus qu'ordinairement les gaz provenant des vases de distillation et pénétrant dans la rallonge sont presque complètement libres d'éléments oxydants.

Dans le procédé au four, en même temps que la charge, on peut introduire de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique se mélangeant ensuite aux gaz sortant par le gueulard. Mais comme, d'après notre procédé, ces gaz restent séparés des vapeurs zincifères provenant de la partie inférieure du four (comme il a été expliqué pour la règle I), leurs éléments ne peuvent pas exercer d'action nuisible sur le zinc. Il en est tout autrement en ce qui concerne l'acide carbonique se formant devant les tuyères dans le creuset du four ; cet acide doit être mis hors d'état de nuire, suivant la réaction $CO^2 + C = 2CO$, en faisant passer les gaz, dans leur chemin vers les ouvertures d'échappement, à travers une couche de coke fortement rougi et suffisamment haute. Pour entretenir cette couche de coke d'une manière durable, le mieux est d'introduire dans le creuset de grandes quantités d'air sous pression et fortement chauffé.

3° Déjà, dans la distillation en vases, on manque à la troisième prescription, qui consiste à maintenir la température des gaz suffisamment élevée, jusqu'à séparation complète du zinc.

Comme les gaz sont déjà fortement refroidis en sortant de l'allonge avant que tout le zinc qu'ils renferment soit déposé, le reste se transforme naturellement en poussière qui, à cause de sa légèreté et de son état de division, ne peut être déposée que très difficilement.

Dans le procédé au four, le zinkstuhl (élargissement du four en forme de niche) constitue une amélioration très notable La température élevée qui, dans toutes ses parties dépasse de beaucoup le rouge sombre, et qui n'est inférieure en aucun endroit à 600°C, est l'une des deux causes de bon fonctionnement.

D'après tous les autres essais, en tant que nous en avons eu connaissance, on peut affirmer que, sans exception, la trop basse température des gaz dans le condensateur doit être la cause de l'insuccès.

Dans la plupart des cas, on n'a même pas pu s'expliquer la nécessité d'une température élevée pendant la condensation, puisqu'on recommande au contraire le refroidissement de toute l'allonge.

Mais là où exceptionnellement on s'efforçait d'atteindre une température élevée, on ne réalisait pas ce but d'une manière satisfaisante, parce que les vapeurs zincifères perdaient trop de chaleur en venant en contact avec la charge froide ; d'ailleurs, on choisissait les chambres de condensation si vastes, qu'à l'entrée même des gaz on ne pouvait pas empêcher un rapide abaissement de leur température. Comme les gaz du four perdent déjà inévitablement une partie de leur chaleur dans la transformation (avec absorption de chaleur) de l'acide carbonique en oxyde de carbone, on doit éviter très soigneusement toute autre perte de chaleur.

Notre invention atteint ce but, par la disposition déjà mentionnée, servant également à d'autres fins, d'après laquelle les gaz zincifères ne traversent pas tout le four, mais sont amenés au contraire au condensateur par le chemin le plus court, au moyen d'ouvertures aménagées dans la partie supérieure du creuset, sans participer à l'échauffement préalable de la charge. De cette manière, ces gaz ne viennent en contact qu'avec des masses déjà fortement chauffées.

Si, dans le condensateur, les gaz doivent céder tout leur zinc à l'état liquide, leur refroidissement doit être très lent, circonstance qu'on peut faciliter en les entourant de corps mauvais conducteurs de la chaleur, etc... Même de cette manière, la température tombera en général trop tôt au-dessous du point de solidification du zinc ; il ne reste alors plus d'autre ressource que de faire déposer le reste du métal sous forme de poussière. Ce dépôt de poussière se fait dans la partie postérieure de la chambre la plus rapprochée de l'ouverture d'échappement des gaz. Peur obtenir également cette poussière de zinc à l'état liquide, nous proposons, conformément à notre invention, le moyen suivant, présentant encore d'autres avantages dans la suite :

Lorsqu'une certaine quantité de poussière a été déposée, c'est-à-dire après un certain laps de temps, en faisant mouvoir une soupape d'inversion, ou au moyen d'un autre dispositif, on renverse le sens de la marche des gaz à travers la chambre.

Les gaz pénètrent donc avec leur température la plus élevée et avec leur teneur maximum en zinc dans la partie de la chambre qui constituait jusqu'alors la partie postérieure ; ils y rencontrent la poussière qui y est déposée, qu'ils ramènent à l'état liquide et retransforment en gouttes liquides par agglomération avec de nouvelles bulles de zinc. Après un certain temps, il se sera formé à l'autre extrémité de la chambre un autre dépôt de poussière de zinc suffisant, qu'on ramène encore à l'état liquide, en renversant de nouveau le sens de la marche des gaz. Cette marche sera alors la marche primitive. En renversant ainsi le courant des gaz à des intervalles périodiques, on empêche également la chambre d'être obstruée finalement par un dépôt de poussière. qui augmenterait continuellement ; de plus, on enrichit les gaz par ce dépôt de poussière de zinc placé au point d'admission dans le condensateur. Cette partie la plus importante de l'invention, qui permet, comme on le voit d'avance, d obtenir à l'état liquide tout le zinc d un mélange gazeux, s'applique aussi bien aux gaz riches qu'aux gaz pauvres.

4° Un moyen spécial pour favoriser le dépôt des bulles de zinc et pour faciliter leur réunion sous forme de gouttes, a trouvé pratiquement son emploi avec le zinkstuhl. Le succès de ce dernier est dû exclusivement aux conditions qu'il réalise, en combinaison avec la haute température. La méthode consiste à remplir la niche (zinkstuhl) de charbon de bois. Si on laisse la niche vide, les bulles de zinc flottant en nombre relativement petit dans les gaz, n'ont pas le temps de se former en gouttes pendant leur court trajet à travers la chambre de condensation. En passant dans la niche, elles sont entraînées par les gaz et amenées avec eux au gueulard du four. Le charbon dont est remplie la niche agit non seulement comme réducteur de l'acide carbonique, mais également (nous tenons surtout à le faire remarquer ici) comme filtre, dans les pores duquel se fixent les bulles de zinc. A côté d'une bulle, vient bientôt se poser une seconde bulle, et ainsi de suite jusqu'à la formation d'une goutte liquide qui tombe, pour être remplacée immédiatement par d'autres bulles. On s'explique ainsi facilement que, de cette manière, même avec les gaz les plus pauvres, on puisse encore obtenir du zinc ; on doit s'étonner que, jusqu'à présent, on ait prêté si peu d'attention à cette circonstance.

Comme matière pour remplir la niche, nous recommandons de préférence le charbon de bois,

non seulement parce qu'il fournit un filtre extrêmement poreux, mais également parce qu'il est le corps le plus apte à réduire l'acide carbonique qui pourrait encore se trouver dans les gaz, et l'amener à l'état d'oxyde de carbone. Le coke poreux, qui est plus économique, peut également être utilisé. On peut employer des corps ne renfermant aucun mélange agissant sur le zinc par oxydation. Mais, même dans ce cas, on doit leur préférer le coke ou le charbon de bois, parce qu'alors la matière de remplissage imprégnée de zinc peut de nouveau être soumise dans le four ou dans le mouffle au traitement métallurgique pour l'extraction du zinc, lorsque le condensateur a besoin d'être nettoyé.

En ce qui concerne le condensateur, la forme qui convient le mieux est la forme symétrique, avec section circulaire, comme par exemple celle d'un siphon renversé, dont les branches dirigées vers le haut peuvent être verticales ou inclinées. Aux extrémités des branches, se trouvent les ouvertures d'admission et d'échappement des gaz, tandis qu'à la partie inférieure de connexion des branches est ménagé un récipient ou chambre, avec un trou de coulée pour recueillir le zinc.

Notre appareil se compose donc en principe d'un ou de plusieurs condensateurs interposés, à côté ou derrière les uns les autres, affectant la forme de tubes, canaux ou chambres pour concentrer le zinc des gaz zincifères ; dans ces condensateurs, les gaz sont soumis à une filtration à sec au moyen de charbon de bois, coke, pierre ponce, etc., ou toute autre matière convenable, lorsqu'ils traversent ces condensateurs ; en outre, dans ceux-ci, à des intervalles déterminés, on fait prendre alternativement au courant de gaz un certain sens ou le sens opposé, au moyen de dispositifs de renversement convenables, dans le but de faire refondre les produits de condensation solidifiés dans la partie la plus froide du condensateur, traversée en dernier lieu par les gaz.

EMPLOI DU NOUVEAU PROCÉDÉ AVEC LA DISTILLATION EN VASES CLOS ET LE PROCÉDÉ AU FOUR

1° *Emploi avec la distillation en vases.* — Dans la distillation ordinaire en vases (moufles, tubes, etc.), les gaz se dégagent si lentement, et par conséquent la quantité de chaleur qu'ils emportent est si faible, qu'après un trajet très court, la température de formation de la poussière se trouve déjà atteinte ; les allonges ne pourront être choisies que très courtes. Si, l'on voulait remplacer l'allonge par le nouveau condensateur, il est probable que, pour la raison dite plus haut, on n'obtiendrait que de la poussière.

Pour réaliser un courant gazeux d'une température bien plus élevée et d'une intensité plus grande, nous procédons comme suit :

On choisit les tubes ou moufles assez longs pour qu'ils puissent atteindre l'extrémité opposée du four. Ce n'est que du côté postérieur du four qu'on charge et qu'on décharge les vases de distillation. Sur le côté antérieur, les vases sont reliés solidement aux deux pièces extrêmes ou branches du condensateur en forme de siphon, disposé verticalement devant le four, au moyen d'un canal à bifurcation aussi court que possible. A l'endroit de la bifurcation, le canal est pourvu d'un clapet d'inversion, qui permet de faire pénétrer les gaz du moufle alternativement dans une branche ou dans l'autre, c'est-à-dire de renverser à volonté le chemin des gaz à travers le condensateur.

On peut également guider à travers le condensateur les gaz de plusieurs vases de distillation placés au-dessus ou à côté les uns des autres, et réunis entre eux.

Au lieu d'employer des condensateurs verticaux, en forme de siphons, on peut leur donner une forme inclinée ou une position tout-à-fait horizontale. Dans ce cas, la poche ou récipient est également située au milieu, et, à partir de ce point, la base ou sole des deux ailes ou branches s'étendant respectivement vers la droite et vers la gauche est à pente douce, afin que le zinc liquide puisse s'écouler dans la poche. Une chambre de condensation ainsi disposée se recommande notamment dans le cas où l'on ne veut procéder à l'inversion ou au renversement du courant gazeux qu'après distillation complète de la charge d'un ou de plusieurs vases, parce qu'on rend ainsi possible le fonctionnement avec inversion de vases de distillation assez éloignés les uns des autres. Alors les gaz, à partir d'un seul ou de plusieurs moufles, pénètrent dans la branche du condensateur au moyen d'un simple tube. Quand la charge est distillée, on ferme le moufle et on le charge à nouveau, tout en reliant simultanément un ou plusieurs moufles de l'autre côté du condensateur avec la deuxième branche, dans le but de faire passer leurs gaz en sens opposé à travers la chambre.

Il est presque inutile de rappeler qu'à chaque inversion du courant gazeux, il faut également ouvrir et fermer alternativement les ouvertures à travers lesquelles s'échappent les gaz privés de leur zinc.

Si l'on veut munir d'un condensateur commun tous les moufles d'un four, ce qui serait très avantageux, on donne à ce condensateur environ la longueur de tout le four. Dans ce cas. au lieu d'une seule poche, on peut également munir le condensateur de plusieurs de ces poches, disposition que nous recommandons particulièrement pour des condensateurs de très grandes dimensions. Si l'on a, par exemple, douze moufles les uns à côté des autres, on fait passer à gauche les gaz des six moufles (à la droite du four) et à droite les gaz des six moufles (à la gau-

che du four) à travers le condensateur commun. Dans cette disposition, les moufles de droite et de gauche peuvent envoyer séparément et alternativement leurs gaz à travers le condensateur, ou bien plusieurs vases placés à côté ou au-dessus les uns des autres sur un côté du four peuvent mélanger leurs gaz entre eux. Les moufles ou tubes placés les uns au-dessus des autres sont reliés dans ce but à un tube vertical commun, descendant devant l'extrémité du moufle et débouchant par son extrémité inférieure dans le condensateur au moyen d'un tube très court pouvant être fermé ou ouvert à volonté.

Si l'on attache quelque importance à ce que les gaz fassent toujours un trajet de même longueur à travers le condensateur, on prend des mesures telles, que des portions de ce condensateur puissent être fermées par des tiroirs verticaux, ou de toute autre manière convenable. Egalement dans ce but, on dispose aux endroits convenables le nombre voulu d'ouvertures d'échappement des gaz privés de zinc, ces ouvertures pouvant être fermées suivant le besoin ; on peut exclure du fonctionnement certaines parties plus ou moins grandes du condensateur, et régler à volonté sa longueur active.

Grâce à cette circonstance, qu'on fait traverser les vases de distillation jusqu'au côté opposé du four, ces vases ont une contenance plus que double par rapport à celle des vases construits jusqu'à présent. La réunion déjà mentionnée des gaz de quelques moufles voisins nous offre encore un autre moyen de renforcer le courant gazeux. Si, malgré cela, la température ne s'élevait pas assez haut dans le condensateur (ce qui est le cas précisément pour les parties du condensateur momentanément exclues) il est avantageux de chauffer par l'extérieur le condensateur, ou certaines parties isolées de celui-ci. Dans ce but, on l'entoure (lui ou ses branches) à une certaine distance, d'une chemise, et, dans l'intervalle ainsi formé, on fait brûler un combustible solide ou gazeux. Les gaz privés de leur zinc, provenant du condensateur, conviennent particulièrement dans ce but ; ces gaz, en sortant du tube de branche intérieure, peuvent être amenés par le plus court chemin dans l'espace intermédiaire entre la branche et la chemise, pour y être brûlés. Comme ces gaz sortent du condensateur par la partie la plus froide, le plus simple et le plus avantageux est de chauffer d'abord cette partie de la manière indiquée, et de faire prendre au gaz, en dehors du condensateur, le sens inverse de leur marche à travers le condensateur. En renversant le sens du courant des vapeurs zincifères, on renverse également chaque fois le sens du courant des gaz chauffeurs.

Si le procédé est exécuté comme il vient d'être expliqué, le but doit être entièrement atteint. Mais on n'a pas tenu compte de ce fait : que vraisemblablement le zinc se concentre déjà dans les canaux de communication entre les vases de distillation et le condensateur, et qu'il les bouche. Pour cette raison, le chauffage prévu du condensateur n'est efficace que lorsqu'on peut toujours compter sûrement sur une quantité suffisante de gaz chauffeurs, ce qui n'est pas précisément le cas.

Pour éviter ces difficultés, et en même temps pour pouvoir toujours régler suivant le besoin l'intensité du courant gazeux dans le condensateur, nous faisons en sorte d'envoyer un courant de gaz chauds, libres autant que possible de vapeur d'eau et d'acide carbonique, à travers les vases de distillation à partir de la partie postérieure des vases, et cela, pendant la durée de la distillation. Les gaz provenant de générateurs par une combustion incomplète de coke ou d'anthracite, et qui sont composés d'un mélange d'azote et d'oxyde de carbone, conviennent le mieux. Au moyen de ces gaz, on peut élever considérablement la température, non-seulement à l'intérieur des vases de distillation, mais également dans le condensateur, et en même temps fournir de grandes quantités de gaz provenant des réactions finales pour chauffer ce condensateur.

De plus, on réalise encore les avantages suivants :

a) Comme les vases de distillation sont également chauffés intérieurement, on peut les construire bien plus spacieux (plus hauts et plus larges).

b) Au moyen du courant gazeux chaud, on accélère considérablement la volatilisation du zinc, vu que les gaz saturés de vapeurs zincifères sont immédiatement et continuellement évacués. On peut donc prendre une charge bien plus grande, qui sera distillée pourtant en moins de temps qu'il n'en fallait jusqu'à présent avec des charges bien plus petites. On réalise par suite de grandes économies de combustibles, de frais pour les vases de distillation, et de main-d'œuvre.

Si, en outre, on combine avec ces avantages une décharge meilleure par rapport à celle pratiquée jusqu'à présent, ce qui est possible par suite de la nouvelle méthode de condensation, le nouveau procédé réalise des progrès considérables.

Il est vrai qu'avec ce procédé, on n'atteint pas encore l'idéal d'une méthode métallurgique théoriquement et pratiquement parfaite ; il est à présumer qu'on n'arrivera à l'idéal qu'avec un procédé au four combiné rationnellement. Mais le nouveau procédé mérite d'être considéré comme la méthode la plus parfaite, basée sur la distillation en vases.

D'ailleurs, il a tout au moins cet avantage sur le procédé au four, que son utilisation dans des usines qui existent déjà ne nécessite que des frais relativement minimes, vu qu'on peut utiliser, sans les modifier aucunement, les fours, cheminées, foyers, générateurs, régénérateurs, fabriques de moufles, chambres de dessiccation, etc., déjà existants.

En même temps, ce procédé constitue une étape importante vers le procédé au four, puisque pour la première fois, on fait condenser des gaz qui ont une composition analogue à ceux des fours, et auxquels on peut même attribuer exactement, par des essais, la composition des gaz du four à produire éventuellement.

Faisons cependant remarquer qu'on peut soulever une objection en ce qui concerne l'introduction (qu'on a en vue) des gaz des générateurs dans les moufles, à savoir que, lorsqu'il n'y a pas nécessité absolue, on ne doit pas abaisser la teneur zincifère des gaz, tant qu'il n'est pas prouvé qu'on ne peut pas obtenir sans ces moyens les avantages du nouveau condensateur. Cependant, cette objection n'est justifiée que dans le cas où les gaz sortant du condensateur renferment encore des quantités notables de zinc, ce qui ne peut arriver que lorsqu'il y a inexactitude dans les dimensions du condensateur par rapport à la masse de gaz qui doit le traverser, c'est-à-dire lorsque le courant gazeux est trop fort. Tant que le condensateur répond bien à son but, à savoir celui d'un filtre parfait pour les gaz, peu importe pour la décharge si les gaz pénètrent avec une teneur en zinc élevée ou faible. Si, au contraire, les gaz des réactions finales accusent beaucoup de zinc, il est évident que chaque dilution des gaz à condenser a pour conséquence un accroissement progressif des pertes. La limite pour l'introduction de gaz des générateurs dans les vases de distillation est donc celle où les avantages produits par elle sont balancés par des pertes de zinc éventuelles.

2° *Emploi avec le procédé au four.* — Si l'on voulait soumettre à la condensation les gaz du four, tels qu'ils s'échappent du gueulard, on n'obtiendrait pas de zinc liquide, et cela pour deux raisons : d'abord, parce qu'ils renferment trop d'éléments agissant par oxydation sur le zinc, et ensuite à cause de leur température trop basse.

Comme, d'ailleurs, dans tous les procédés métallurgiques, il se produit des pertes, on ne doit plus compter sur la possibilité que les gaz soumis au nouveau procédé de condensation puissent ne pas contenir du zinc, même en petites quantités, à leur sortie du condensateur. Mais la perte sans doute constante qui en résulte serait pour les gaz pauvres bien plus élevée par rapport à leur teneur en zinc que pour les gaz riches ; il s'ensuit donc qu'il est avantageux, même si cela ne paraît pas absolument nécessaire, que les gaz soient amenés au condensateur avec une teneur zincifère plus élevée que celle des gaz du gueulard.

La voie que nous préconisons pour obtenir, au lieu des gaz du gueulard inutilisables pour la condensation du zinc, des gaz suffisamment chauds, libres d'eau et d'acide carbonique et renfermant en même temps bien plus de zinc, a déjà été indiquée.

Elle consiste à faire fonctionner la partie supérieure du four (environ depuis l'étalage jusqu'au gueulard) en lui amenant de l'air sous pression, séparément, autant que possible, par rapport à la partie inférieure entourant le creuset et le foyer, et à guider la température de cette partie supérieure du four de manière que, dans cette partie supérieure, s'effectuent le chauffage préalable de la charge et la réduction des métaux, tels que le plomb, le cuivre, le fer et autres qui sont réductibles à une plus basse température que le zinc, tandis que la réduction, l'évaporation du zinc et la fusion de la charge ont lieu dans la partie inférieure du four. De cette manière, la partie supérieure du four fournit des gaz sans zinc, qu'on fait sortir séparément d'avec les gaz zincifères provenant de la partie inférieure.

Ces derniers gaz, qui contiennent tout le zinc, devront seuls être soumis à la condensation. Ils ne renferment, outre l'oxyde de carbone inévitable même dans la distillation en vases et provenant de la réduction de l'oxyde de zinc, que les produits de combustion (transformés en un mélange d'oxyde de carbone et d'azote, c'est-à-dire libres d'acide carbonique) du combustible nécessaire à l'évaporation du zinc et à la fusion de la charge chauffée préalablement à une température presque voisine du point de fusion. Ces produits de combustion peuvent être considérablement diminués par l'introduction d'air fortement chauffé dans le creuset du four.

Ces circonstances se présentent encore bien plus avantageusement dans le traitement des minerais de zinc sulfurés non grillés (qui doivent être décomposé d'après la réaction : $ZnS + Fe = FeS + Zn$), vu que cette décomposition a lieu sans formation d'oxyde de carbone. On peut admettre que, dans ce cas, les gaz du four seront à peine dépassés par les gaz produits dans le moufle, en ce qui concerne bien entendu leur teneur en zinc.

Les quantités de fer à ajouter, soit à l'état métallique, soit à l'état d'oxyde (et dans ce dernier cas, la réduction de l'oxyde à l'état métallique a lieu dans la partie supérieure du four) peuvent être considérablement diminuées, si l'on ajoute chaque fois l'oxyde de fer obtenu par grillage du sulfure de fer qui en résulte.

Les avantages que présente la méthodede traitement au four des minerais de zinc, par rapport à la distillation en vases, sont en principe les suivants : économie de vases coûteux, consommation considérablement amoindrie de combustible, diminution des frais de salaires et production plus grande. Dans la métallurgie de la blende, il faut encore ajouter les avantages suivants : remplacement du grillage des minerais, très coûteux, par le grillage plus économique et ne nécessitant pas de combustible spécial, du sulfure de fer, et meilleure utilisation du soufre par suite de la richesse des gaz de grillage.

Il faut également tenir compte de ce que l'on économise des dispositifs de condensation, coûteux pour les vapeurs métalliques, et de ce qu'on évite les sous-produits, puisqu'il n'est pas nécessaire de griller la totalité du sulfure de fer et qu'on peut même supprimer son grillage, en le vendant à des fabriques d'acide sulfurique. Dans ce cas, comme fer de précipitation nécessaire, il faut alors ajouter des minerais riches en fer ou autres analogues.

La marche du four est à peu près la suivante : Le four est muni d'un creuset élevé et très incliné, ou même vertical, avec une ou plusieurs tuyères. A l'extrémité supérieure du creuset, ou au commencement de l'étalage, on dispose dans la paroi du four une ou, de préférence, plusieurs ouvertures d'échappement pour les gaz. Pour le chauffage de la partie supérieure du four, on peut employer deux méthodes différentes : la première consiste à introduire de l'air sous une faible pression, à une petite distance en-dessous du gueulard. Les gaz du four s'écoulent vers le bas, et quittent le four par des ouvertures disposées dans l'étalage. Afin d'empêcher que les gaz changent de direction pendant le chargement et sortent par le gueulard, on munit celui-ci d'une double fermeture, par exemple d'un appareil Parry à trémie et à cône obturateur, et d'une cloche, qui permettent de charger avec le gueulard fermé.

De même, on peut arrêter l'air insufflé pendant le chargement. Enfin, on peut adapter un aspirateur dans la conduite des gaz reliée aux ouvertures d'échappement. Cet aspirateur facilite la descente des gaz du gueulard jusqu'à l'étalage.

Entre les ouvertures d'échappement, d'un côté et de l'autre pour les gaz qui coulent du haut vers le bas et du bas vers le haut, on laisse une distance verticale suffisante, grâce à laquelle on crée une zone neutre ayant pour but de prévenir le mélange des gaz zincifères et des gaz ne renfermant pas de zinc.

Les ouvertures d'échappement pour les gaz zincifères sont reliées par le plus court chemin aux deux branches du condensateur, et chacune de ces communications est alternativement interrompue et rétablie à intervalles déterminés, au moyen d'un clapet de renversement, ou de tout autre manière convenable.

Les gaz privés de leur zinc conviennent tout particulièrement, comme dans la distillation en moufles, au chauffage du condensateur ; mais ils peuvent également servir pour chauffer l'air insufflé, la chaudière, etc., et pour d'autres usages encore. Il en est de même des gaz exempts de zinc sortant du four.

Le deuxième mode de chauffage (isolement de la partie supérieure du four) diffère en principe de la méthode qui vient d'être décrite à deux points de vue différents : 1° on ne fait pas fonctionner la partie supérieure du four simultanément avec la partie inférieure, mais alternativement l'une et l'autre ; 2° les gaz qui produisent le chauffage préalable de la partie supérieure du four ne circulent pas en sens inverse de la direction naturelle de haut en bas, mais ils suivent, au contraire, cette direction, en montant, à partir des tuyères jusqu'au gueulard. Il faut deux fours absolument identiques, dont la distance permet d'établir entre eux le condensateur commun à tous deux. De préférence, celui-ci est construit avec deux branches montant obliquement à partir du milieu du condensateur vers les deux fours ; ces branches ou ailes sont reliées à leur partie supérieure au moyen d'un canal aussi court que possible, et capable d'être fermé en même temps que les ouvertures d'échappement disposées dans le creuset, ou immédiatement au-dessus du creuset du four contigu.

Au centre du condensateur, c'est-à-dire en son point le plus bas, se trouve la poche pour accumuler le zinc. Chacune des deux branches est munie, en outre, d'ouvertures d'échappement pour les gaz privés de zinc, capables d'être fermées dans le voisinage des canaux conduisant au four. S'il est nécessaire, le condensateur peut également être chauffé de la manière déjà indiquée. Dans la partie inférieure, la disposition des fours est exactement la même que celle décrite dans la méthode précédente.

La partie supérieure du four est munie à l'étalage, ou immédiatement au-dessus, à une distance convenable, d'ouvertures pour l'échappement des gaz et d'ouvertures d'admission d'air ou d'air comprimé.

La marche est la suivante :

Tout d'abord, pour l'allumer, on remplit le premier four de combustible, jusqu'à une certaine hauteur, puis on le charge alternativement avec ce combustible et avec des matières formant scorie ou laitier. Dès que ces dernières se montrent devant les tuyères supérieures, on ferme celles-ci, après avoir interrompu auparavant les communications des deux fours avec le condensateur. Puis on souffle de l'air dans le creuset par les tuyères inférieures, et on laisse sortir les gaz du four par le gueulard. On ajoute à ce moment aux charges des quantités de plus en plus grandes de minerai, jusqu'à ce qu'on ait atteint la fournée normale. Une ou deux heures après le four n° 1, on allume le four n° 2, d'une manière absolument analogue.

Dès que les premières vapeurs zincifères se montrent dans les gaz du gueulard du four n° 1, on change la marche ; le chauffage préalable est alors terminé, et la période de fusion et d'extraction du zinc commence. On cesse de charger, on rétablit la communication avec le

condensateur, et on ferme soigneusement le gueulard du four, n° 1. La concentration de la chaleur, favorisée par l'air chaud insufflé ainsi que par le creuset étroit et élevé, facilite à son tour la fusion des masses et la volatilisation du zinc. Les gaz zincifères quittent le four, traversent et descendent la branche la plus rapprochée du condensateur, arrivent ensuite par-dessus la poche dans la deuxième branche s'élevant vers le four n° 2, à l'extrémité de laquelle ils quittent le condensateur par le canal de sortie, préalablement ouvert. S'ils sont encore chargés de poussière, les gaz ont de plus à traverser une chambre de purification remplie de coke ou d'une matière analogue, et qui a pour but de retenir les dernières particules de zinc, Pour faciliter ce chemin aux gaz et pour rendre tout à fait impossible la sortie du gueulard, nous recommandons de disposer un aspirateur dans la conduite des gaz, derrière la chambre de purification. Les gaz privés de leur zinc peuvent être finalement utilisés comme combustible pour les usages déjà mentionnés.

Après un certain laps de temps, la charge du four n° 2 (dont les gaz sont sortis par le gueulard pendant ce temps) est suffisamment chauffée pour qu'on aperçoive des vapeurs zincifères au gueulard. Par suite, il faut de nouveau inverser.

Le four n° 2 est alors dans la période de fusion, tandis que, dans le four n° 1, on se trouve de nouveau dans la période de chauffage préalable. On commence l'inversion en fermant dans le four n° 1 les tuyères qui débouchent dans le creuset et en interrompant la communication avec le condensateur par la fermeture du canal des gaz. Puis on ouvre le tuyau d'échappement des gaz sortant du gueulard, et on introduit dans l étalage de l'air ou de l'air sous pression.

Simultanément, ont remplit de nouveau les fours pour compléter la charge tombée à un niveau plus bas dans la période de fusion (pendant laquelle le chargement a été arrêté pour ne pas déranger le courant des gaz dans le condensateur et pour éviter tout refroidissement). On maintient alors cette charge à une hauteur normale.

Dans cette phase, pour ne pas amener par une température trop élevée la fusion des masses et la volatisation du zinc, qui se perdrait dans les gaz du gueulard, on donne une grande section aux ajutages débouchant dans l'étalage, et on conduit l'air insufflé à travers ces ajutages sous une faible pression, ou bien on n'introduit même que de l'air à la pression ordinaire ; de plus, on dispose ces ajutages à un niveau où le four s'élargit déjà fortement, afin que les produits de combustion très chauds s'étendent rapidement sur de grandes masses, pour pouvoir leur transmettre la chaleur.

Donc, après l'inversion de ce four dans la phase de chauffage préalable, on amène le four n° 2 dans la période de fusion et de distillation, de la manière déjà décrite pour le four n° 1, en rétablissant la communication des canaux partant du creuset avec la branche correspondante du condensateur, en ouvrant dans la branche opposée l'ouverture d'échappement des gaz privés de zinc, et en fermant le gueulard.

L'inversion des deux fours ayant été terminée de cette manière, les gaz riches en zinc traversent le condensateur dans un sens inverse de celui déjà parcouru ; à l'aide de l'aspirateur déjà mentionné, on peut facilement conduire ces gaz à travers la chambre de purification, à laquelle on désigne une place telle, qu'elle puisse être atteinte, par un chemin également court, par les gaz sortant alternativement de la branche gauche et de la branche droite du condensateur.

De nouveau, après un certain laps de temps, le four n° 1 entre pour la deuxième fois dans la phase d'extraction du zinc et le four n° 2 dans sa deuxième phase de chauffage préalable ; de cette manière, les deux fours se remplacent mutuellement dans les deux phases.

Enfin, mentionnons encore ici une modification du procédé décrit précédemment. Elle a pour objet de rendre utilisables les gaz venant du condensateur pour le chauffage préalable de la charge. Dans ce but, les ouvertures de sortie du condensateur sont reliées par le chemin le plus court aux ajutages à air comprimé débouchant dans l'étalage des deux fours. Donc, dès que le courant de l'inversion ouvre l'ouverture de sortie de l'aile la plus voisine du four entrant dans la phase de chauffage préalable, et que les ajutages qui sont reliés à ces ouvertures sont mis en marche, les gaz sont aspirés du condensateur par le courant d'air insufflé lancé dans le four, et immédiatement brûlés dans ce même four. L'air insufflé exerce encore ici sur les gaz la même action que le jet de vapeur d'eau exerce sur l'air qu'il aspire dans la soufflerie à jet de vapeur bien connue. Comme les gaz quittent le condensateur à une température d'environ 400°C. la chaleur même qu'ils possèdent à ce moment sert encore au chauffage préalable de la charge. Les poussières que les gaz ont pu entraîner parfois, ils les déposent sur leur chemin vers le gueulard dans les masses plus poreuses. Cette poussière est donc ainsi récupérée de la manière la plus simple, vu que le four remplace ici la chambre de purification. Par suite, à chaque inversion, ces gaz participent continuellement au chauffage préalable des deux fours alternativement, et, si l'on règle la masse d'air insufflée de manière qu'elle suffise juste à la combustion complète des gaz, on peut admettre que la quantité de chaleur nécessaire au chauffage préalable peut être fournie exclusivement par la combustion de ces gaz.

Tout au moins, cette hypothèse est vraie, tant que le chauffage préalable n'est pas trop

avancé pour conduire à une reformation considérable d'oxyde de carbone provenant de l'acide carbonique obtenu par la combustion des gaz.

Il est bien entendu qu'en ce qui concerne les détails ou particularités, on peut procéder bien différemment qu'il n'est indiqué dans la description précédente. Mentionnons seulement que le condensateur peut recevoir une forme appropriée quelconque. Ainsi, au moyen de cloisons, on peut le diviser en un certain nombre de compartiments, ou bien on peut le construire avec un certain nombre de canaux ou tuyaux ascendants et descendants s'étendant dans un sens ou dans l'autre, à la seule condition de lui laisser sa disposition caractéristique relative à l'inversion alternative. De même, la forme du four à employer peut être choisie à volonté.

Pour compléter, ajoutons encore qu'au lieu du courant d'air des ajutages, on peut également se servir d'autres moyens pour faire arriver les gaz du condensateur dans le four, par exemple, d'un courant de vapeur d'eau ou d'un dispositif aspirant ou foulant (volant, etc.), placé entre le condensateur et le four, ou bien encore d'un aspirateur interposé dans la conduite des gaz du gueulard, derrière le four. Celui-ci présente un avantage qui n'est pas à dédaigner, à savoir que, non seulement il n'est pas besoin d'un courant intense d'air comprimé, mais que dans ce cas, on peut même le remplacer par de l'air insufflé dans la période de chauffage préalable, cet air étant, d'ailleurs, également aspiré par l'aspirateur. De cette manière, on simplifie du même coup considérablement la construction de l'usine.

Sur le rôle du phosphore dans les aciers, par le baron Hanns Juptner von Johnstorff (*Iron and Steel Inst.*, 1897 : *Industries and Iron*, 1897, n° 1277).

Les expériences de l'auteur l'ont conduit à admettre que toutes les substances étrangères associées au fer peuvent exister dans ce métal sous deux états différents au moins. Ceci est déjà prouvé pour la plupart d'entre elles. Outre le carbone et le phosphore, le soufre existe dans le fer sous deux formes, le chrome sous trois formes, le manganèse, le tungstène, etc., sous différentes formes. Dans l'acier, on peut donc distinguer un certain nombre de constituants dont les principaux sont :

I. *Substances dissoutes séparées de solutions concentrées.* — Telles sont : le graphite, le fer chromé, le carbure de fer, etc., qui sont toujours caractérisés par une forme cristalline plus ou moins bien définie.

II. *Solvant séparé de solutions diluées.* — L'exemple type est le fer pur granulé. Ces corps, il est vrai, affectent souvent une forme cristalline, mais beaucoup moins bien définie que dans le cas précédent.

III. *Métal-mère solidifié.* — Dans celui-ci on peut encore distinguer des séparations secondaires, mais qui ne se produisent que dans la matière solidifiée.

Si, comme il est probable, les composés Fe^3P et Mn^3P^2 isolés par l'auteur possèdent des points de fusion supérieurs à celui des dernières portions du métal-mère encore fluide, et si, de plus, ils sont peu solubles dans celui-ci, le processus de la solidification, dans sa dernière période, peut encore être modifié. En d'autres termes, ces dernières portions du métal-mère encore fluide à une température donnée peuvent être considérées comme des solutions saturées de phosphore. En ce point particulier du refroidissement, le phosphore — ou plutôt les phosphures peuvent encore se séparer avec une portion du solvant comme une sorte d'eau de cristallisation. Mais comme, d'autre part, les dernières portions de métal-mère se solidifient certainement à une température peu inférieure à celle de solidification des phosphures, ces derniers n'ont pas le temps de se séparer sous forme de cristaux définis. En résumé, le phosphore favorise donc la séparation du carbure de fer (plus fusible que le fer pur) et diminue, par suite, la faculté que possède le métal de durcir à la trempe.

Influence du carbone sur la solubilité du phosphore dans l'acier, par E. E. Campbell et S. C. Babcock (*Industries and Iron*, 1897, p. 343).

Les conclusions de ce mémoire sont identiques à celles formulées par Jüptner. Le phosphore, de même que le carbone, peut exister dans l'acier sous deux formes au moins, et l'influence de cet élément sur les propriétés de l'acier dépend surtout de sa proportion dans le métal et de la forme de combinaison sous laquelle il se présente.

Cyanuration des minerais d'or. — Pouvoir dissolvant des solutions résiduelles contenant du zinc, par W. J. Sharwood (*Engineering and Mining Journal*, 1897, p. 461).

On sait que, dans la cyanuration des minerais d'or, la liqueur employée au début de la mise en marche ne contient que du cyanure de potassium. C'est cette liqueur, plus ou moins chargée de métaux précieux, que l'on envoie dans les cuves de précipitation dites « caisses à zinc ». A partir de ce moment, la solution employée au lavage du minerai est celle qui s'écoule des cuves de précipitation, et dont on rétablit le titre par une simple addition de cyanure. En marche normale, le liquide qui sert à la lixiviation du minerai et des tailings est donc une solution de cyanure double de potassium et de zinc. C'est l'action dissolvante de ce mélange que l'auteur a étudiée.

Les résultats de 250 essais particuliers lui ont permis de formuler les conclusions suivantes, d'un intérêt pratique très réel pour la métallurgie de l'or.

I. — Le pouvoir dissolvant (vis-à-vis de l'or) d'une solution de cyanure double de zinc et de potassium augmente rapidement avec la proportion d'oxygène en présence ; cette présence de l'oxygène est un des facteurs indispensables de la dissolution.

II. — Le pouvoir dissolvant augmente légèrement avec la concentration de la dissolution ; mais cette augmentation est presque négligeable.

III. — Le pouvoir dissolvant augmente avec la température.

IV. — L'or se dissout tout d'abord sans donner de précipité, mais, lorsqu'une certaine proportion de métal est passée en solution, on observe la formation d'un précipité blanc qui recouvre graduellement le métal en retardant ainsi l'action ultérieure du dissolvant. La quantité de précipité n'est pas proportionnelle à la quantité d'or dissous ; elle est relativement moindre lorsque le solvant est en très grand excès. Ce précipité est un mélange de cyanure et d'oxyde de zinc.

V. — L'action dissolvante de la solution de cyanure double est moindre que celle d'une solution de cyanure de potassium renfermant moitié moins de cyanogène à volume égal.

VI. — Toutes les autres conditions restant les mêmes, le pouvoir dissolvant de la solution de cyanure double est augmenté par la présence d'alcali caustique, et cette augmentation est d'autant plus grande que l'oxygène se trouve présent en plus grande quantité.

VII. — Ayant constaté, d'une part, l'accroissement considérable du pouvoir dissolvant avec la proportion de potasse caustique, et d'autre part, l'action très active du cyanure de potassium libre, on peut admettre que l'addition de potasse caustique dans les solutions de cyanure double de potassium et de zinc détermine la formation de cyanure de potassium libre. Par conséquent, dans les solutions diluées (solutions à 0,3 — 0,6 $^0/_0$ renfermant 1,80 — 2,40 molécules grammes par litre, le cyanure double de potassium et de zinc est partiellement décomposé par l'alcali caustique, conformément aux principes d'équilibre chimique entre substances dissoutes. Cette décomposition est encore mise en évidence par la légère chute de température que l'on observe en mélangeant des solutions de potasse caustique et de cyanure double. La réaction est endothermique.

Dosage rapide du phosphore dans l'acier, par R. W. Mahon (*Industries and Iron*, 1897, p. 364).

La méthode est applicable aux aciers ne contenant pas de fortes proportions de carbone ou de silicium. On place 4 grammes de limaille dans une fiole contenant 70 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,4. Après dissolution complète, on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution titrée de permanganate et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la teinte rose disparaisse. On ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,20), on fait bouillir jusqu'à limpidité parfaite, on retire du feu et l'on ajoute un mélange de 50 centimètres cubes de solution molybdique et de 10-15 centimètres cubes d'ammoniaque (densité 0,90). On agite pendant 20 secondes, filtre et lave à l'eau froide. On jette le filtre et son contenu dans un verre contenant un excès connu de potasse caustique, et l'on détermine cet excès à l'acide chlorhydrique titré.

La solution molybdique est préparée de la façon suivante : on dissout 100 grammes d'acide molybdique dans un mélange de 200 centimètres cubes d'ammoniaque (densité 0,90) et 200 centimètres cubes d'eau. On filtre dans 1250 centimètres cubes d'acide nitrique (densité 1,20). Il faut 15 centimètres cubes d'ammoniaque (densité 0,90) pour neutraliser 50 centimètres cubes de cette solution.

Dans cette méthode, comme on le voit, on opère toujours à haute température. Un dosage total de phosphore, dans ces conditions, n'exige que huit à dix minutes.

Action des basses températures sur la flexibilité de l'acier, par M. Rudeloff (*Engineer, Engineering and Mining Journal* 1897, p. 514).

Les expériences de M. Rudeloff avaient pour but de déterminer l'action du froid sur la flexibilité du fer fondu, de l'acier Martin et de l'acier Thomas. Les angles des barreaux d'essais avaient été arrondis, et les épreuves ont été faites à la presse hydraulique.

Le refroidissement à — 20° C. n'exerce qu'une influence insignifiante sur la flexibilité des différents types d'aciers. Dans le cas seulement de l'acier pour ressorts et du fer forgé on a observé une réduction de l'angle de pliage de 91° à 84° pour le premier et de 150° à 139° pour le second. A cette même température de — 20° C., tous les autres échantillons pouvaient être pliés comme à la température ordinaire, les deux moitiés du barreau se recouvrant à 180° C.

Dans certains cas, la flexibilité à — 20° C. était même plus forte qu'à la température ordinaire. Dans le seul cas des aciers Thomas et Martin elle est tombée de 100 à 80.

Le refroidissement à — 80° C. n'a également aucune influence appréciable sur la flexibilité des aciers doux et des fers puddlés ; elle diminue cependant, à cette température, pour les aciers fondus.

Essai rapide des minerais de plomb, par John F. Cannon (*Engineering and Mining Journal*, 1897, p. 604).

On place dans un petit creuset 20 grammes d'un fondant composé de :

Bicarbonate de soude	16 parties	Verre de borax	8 parties
Carbonate de potasse	16 »	Farine.	5 »

On pèse 5 grammes de minerai que l'on mélange intimement au fondant au moyen d'une spatule. On tasse la charge, on la recouvre de 20 grammes du même fondant et l'on ajoute quatre ou cinq clous en fer pour absorber le soufre. On introduit alors le creuset dans un moufle chauffé au rouge clair. La fusion exige vingt à vingt-cinq minutes. Dès qu'elle a commencé, on ferme la porte du moufle et l'on élève la température au rouge vif. On retire le creuset, on enlève avec soin les clous en les frappant légèrement contre le rebord du creuset pour les débarrasser du plomb adhérent ; on tasse la charge par quelques chocs sur une surface plane et on la verse sur une plaque de tôle. Le bouton de plomb est facilement isolé de la scorie. On le martèle sur une enclume pour le débarrasser des impuretés adhérentes et on le pèse.

ÉCLAIRAGE. — COMBUSTIBLES. — PÉTROLES

Contribution à la connaissance de l'action des agents chimiques sur les huiles minérales.

Par **M. R. Zaloziecki.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, fasc. 18 et 19).

Action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales. — L'action de l'acide sulfurique concentré sur les huiles minérales a été étudiée, il y a plusieurs années déjà, par Pawlewski (1), mais sans qu'il ait tiré de ses recherches des conclusions générales, soit à un point de vue théorique, soit à un point de vue pratique.

Ce sujet n'a plus été poussé plus loin, bien que, de temps en temps, certaines variétés d'huiles destinées à la fabrication de matières lubrifiantes aient été soumises, avant la distillation, à l'action de l'acide sulfurique concentré. Ce sont les huiles lourdes, très impures, que l'on débarrasse de cette manière de leurs parties résineuses et bitumineuses pour les soumettre ensuite à la distillation afin d'en extraire des produits à graisser meilleurs et plus purs. Mais ce procédé n'a point acquis une importance réelle ; il n'a pu lutter avec avantage contre la fabrication de matières lubrifiantes au moyen de matières premières plus pures ; il laissait, en outre, une quantité assez abondante de déchets qui n'ont pu être utilisés d'aucune manière.

Les recherches d'Engler et Tezioranski (2) ont montré que dans toutes les huiles minérales les fractions à point d'ébullition élevé sont composées, sinon en totalité, du moins en majeure partie, de carbures d'hydrogène non saturés. On doit donc admettre que le traitement à l'acide sulfurique concentré a pour effet, non seulement d'éliminer les impuretés (résines, brais, asphaltes), mais encore d'attaquer les principaux constituants des huiles lourdes, c'est-à-dire les hydrocarbures.

Tel est le cas, en effet. Mes recherches ont prouvé que l'acide sulfurique, agissant sur les huiles brutes, élimine des quantités importantes de leurs constituants ; de plus, de notables quantités de ces derniers subissent la polymérisation. L'acide sulfurique concentré déterminerait donc dans les huiles minérales des changements profonds.

Les phénomènes de polymérisation des hydrocarbures, phénomènes déterminés par l'action de l'acide sulfurique concentré, sont si prononcés, que la série d'essais fort simples décrits plus bas les a parfaitement mis en lumière.

Il a suffi d'opérer une distillation fractionnée du produit naturel d'abord, et ensuite du produit traité au préalable par l'acide sulfurique concentré.

La distillation fut faite d'après la méthode d'Engler avec 100 grammes de matière, en partageant les produits distillés en 5 fractions, savoir :

première	fraction	jusqu'à 150°.
deuxième	»	150 à 200°.
troisième	»	200 à 250°.
quatrième	»	250 à 300°.
cinquième	»	résidu au-dessus de 300°.

Le traitement à l'acide sulfurique était fait de la manière suivante : volumes égaux d'acide et d'huile brute étaient versés dans des tubes en verre gradués, fortement agités pendant cinq minutes et abandonnés à un repos prolongé à la température ordinaire pour permettre leur séparation complète de la couche de goudron-acide. Les recherches ont porté sur plusieurs huiles d'origine galicienne et russe. Les résultats obtenus ont été les suivants :

1. Huile de Sloboda Rungurska, Galicie, D. à 15° = 0,872.

1re fraction	(jusqu'à 150°)	8,60 %		= 39,76 % jusqu'à 300°
2e »	(150 à 200°)	9,76 »		
3e »	(200 à 250°)	8,38 »		
4e »	(250 à 300°)	13,02 »		
5e »	résidu	60,40 »		

Par l'action de l'acide sulfurique il y a absorption de 26,1 % en volume, et la distillation de l'huile raffinée de d. 0,8416 fournit :

1re fraction.	8,00 %	= 41,33 % jusqu'à 300°.
2e »	7,67 »	
3e »	12:33 »	
4e »	13,33 »	
5e »	58,67 »	

(1) *Czasopismo technicze. Lemberg*, 1889. — (2) *Berichte*, 1895, 2501.

2. Huile de Krosno, Galicie. D. à 15° = 0,877.

1re fraction.	14,5 °/₀		
2e »	12,1 »		
3e »	9,0 »	= 47,6 °/₀ jusqu'à 300°.	
4e »	12,0 »		
5e »	52,4 »		

Par l'action de l'acide sulfurique 24,2 °/₀ en volume ont été absorbés. Densité de l'huile raffinée, 0.8484 ; résultats de la distillation :

1re fraction.	17,28 °/₀	
2e »	12,30 »	
3e »	9,79 »	= 53,13 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	13,76 »	
5e »	46,87 »	

3. Huile de Schodnica, Galicie. D. à 15° = 0,846.

1re fraction.	17,5 °/₀	
2e »	14,6 »	
3e »	11,0 »	= 57,1 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	14,0 »	
5e »	42,9 »	

Par l'action de l'acide sulfurique 11,80 °/₀ en volume ont été absorbés.
Densité de l'huile raffinée 0,8274 ; résultats de la distillation :

1re fraction.	19,87 °/₀	
2e »	10,39 »	
3e »	10,32 »	= 53,68 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	12,90 »	
5e »	46,32 »	

4. Huile de Balachani, Caucase. D. à 15° = 0,8884.

1re fraction.	2,4 °/₀	
2e »	6,2 »	
3e »	9,5 »	= 35,0 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	16,9 »	
5e »	65,0 »	

Par l'action de l'acide sulfurique 26,2 °/₀ en volume ont été absorbés.
Densité de l'huile raffinée 0,8752 ; résultats de la distillation :

1re fraction.	6,09 °/₀	
2e »	5,93 »	
3e »	10,10 »	= 37,37 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	15,25 »	
5e »	62,63 »	

5. Huile de Bibi Eybet, Caucase. D. à 15° = 0,8735.

1re fraction.	11,0 °/₀	
2e »	14,1 »	
3e »	14,7 »	= 54,1 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	14,3 »	
5e »	45,9 »	

Par l'action de l'acide sulfurique 27,4 °/₀ en volume ont été absorbés.
Densité de l'huile raffinée 0,8504 ; résultats de la distillation :

1re fraction.	14,30 °/₀	
2e »	12,66 »	
3e »	16,61 »	= 61,33 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	17,76 »	
5e »	38,67 »	

6. Huile de Sabuntschi, Caucase.

1re fraction.	8,40 °/₀	
2e »	10,90 »	
3e »	10,20 »	= 40,15 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	10,65 »	
5e »	59,85 »	

Par l'action de l'acide sulfurique 22,6 °/₀ ont été absorbés. Densité de l'huile raffinée 0,8608 ; résultats de la distillation :

1re fraction.	10,50 °/₀	
2e »	8,45 »	
3e »	12,28 »	= 43,19 °/₀ jusqu'à 300°.
4e »	11,96 »	
5e »	56,81 »	

Il est à noter que l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales est toujours accompa-

gnée d'une contraction. Avec 100 centimètres cubes d'huile et 100 centimètres cubes d'acide, la contraction était de 0,3 à 0,5 centimètre cube, soit 0,3 à 0,5 % en volume.

L'absorption se fait sentir surtout sur les parties lourdes bouillant au-dessus de 300°, c'est-à-dire sur la cinquième fraction, comme le montre, par exemple, l'action de l'acide sulfurique concentré sur chacune des fractions de l'huile de Sloboda Rungurska.

De 100 centimètres cubes ont été absorbés :

jusqu'à 150°	0,8 centimètres cubes, soit en % de l'huile	0,07.
150 à 200°	1,5 »	0,14.
200 à 250°	2,1 »	0,20.
250 à 300°	4,0 »	0,50.
au-dessus de 300°	42,8 »	25,35.

Dans le tableau suivant on a réuni l'absorption totale des huiles brutes et l'absorption de la fraction bouillant au-dessus de 300°, de même que l'absorption, calculée par différence, des autres fractions bouillant jusqu'à 300°.

Désignation de l'huile brute	Absorption totale de l'huile brute (centimètres cubes)	Absorption du résidu (centimètres cubes)	Absorption calculée pour les fractions jusqu'à 300° (centimètres cubes)
Sloboda Rungurska	26,1	25,35	0,75
Krosno.	24,2	23,15	1,05
Schodnica	11,8	11,30	0,50
Balachani. . . , ...	26,2	25,45	0,75
Bibi Eybet	27,4	27,20	0,20
Sabuntschi	22,6	22,10	0,50

La capacité d'absorption n'est pas la même pour les différents composants d'une même huile ; elle n'est que très minime pour les fractions bouillant jusqu'à 300°, elle est, au contraire, très grande pour le résidu ; calculée sur l'huile brute, elle est, dans ce dernier cas, 20 à 100 fois aussi forte que dans le premier.

Comme il sera montré plus tard, la capacité d'absorption des distillats calculée par différence ne doit pas être prise à la lettre. Cette absorption, en effet, subit, par le fait de l'échauffement, de profonds changements ; de plus, la diminution de volume qu'éprouvent les résidus traités par l'acide sulfurique n'est pas rigoureusement exacte par suite de leur viscosité. Quoiqu'il en soit, la capacité d'absorption du résidu ne diffère pas sensiblement de la capacité de l'huile elle-même. Si, au contraire, on compare les fractions de l'huile brute avec celles de l'huile épurée, on constate qu'elles ne diffèrent presque pas, ou, du moins, la différence n'est pas aussi grande que pourrait le faire croire la forte diminution des produits lourds absorbés par l'acide sulfurique.

Pour plus de commodité, je donne dans le tableau ci-dessous un aperçu de la composition fractionnaire de l'huile brute, les résultats calculés, après élimination par l'acide sulfurique des produits lourds (tableau précédent) ainsi que les résultats effectifs obtenus par distillation fractionnée de l'huile raffinée.

Huile brute de	1re fraction jusqu'à 150°			2e fraction 150 à 200			3e fraction 200 à 250°			4e fraction 250 à 300°			5e fraction résidu au-dessus de 300°		
	brute	épurée	résultats calculés	brute	épurée	résultats calculés	brute	épurée	résultats calculés	brute	épurée	résultats calculés	brute	épurée	résultats calculés
Sloboda Rungurska .	8,6	8,0	11,52	9,76	7,67	13,73	8,38	12,33	11,22	13,02	13,33	17,44	60,40	58,67	46,09
Krosno	14,5	17,28	18,87	12,1	12,30	15,61	9,0	9,79	11,70	12,0	13,76	15,48	52,4	46,87	38,34
Schodnica	17,5	19,87	19,60	14,6	10,39	16,46	11,0	10,52	12,4	14,0	12,90	15,79	42,9	46,32	35,75
Balachani.	2,4	6,09	3,22	6,2	5,93	8,32	9,5	10,10	12,74	16,9	15,25	22,67	65.0	62,63	53,05
Bibi Eybet	11,0	14,3	15,1	14,1	12,66	19,37	14,7	16,61	20,19	14,3	17,76	19,64	45,9	38,67	25,70
Sabuntschi	8,4	10,50	10,78	10,9	8,45	13.99	10,2	12,28	13,09	10,65	11,96	13,67	59,85	56,81	48,77

Les faits se présentent plus clairement encore si l'on compare les fractions distillant jusqu'à 300° et au-dessus de 300° avec les résultats calculés comme il a été dit plus haut, en admettant que les parties à point d'ébullition élevé absorbables par l'acide sulfurique aient été éliminées de l'huile brute.

Huile de		Déterminé par distillation de l'huile épurée	Calculé de l'huile brute après élimination de la partie lourde absorbable par H^2SO^4	Différence entre fractions à point d'ébullition élevé
Sloboda	< 300°	41,33 °/₀	53,91 °/₀	
	> 300°	58,67 »	46,09 »	+ 12,57 °/₀
Krosno	< 300°	53,13 »	61,66 »	
	> 300°	46,87 »	38,34 »	+ 8,43 »
Schodnica	< 300°	53,68 »	64,25 »	
	> 300°	46,32 »	35,75 »	+ 10,57 »
Balachani	< 300°	37,37 »	46,95 »	
	> 300°	62,63 »	53,05 »	+ 9,58 »
Bibi Eybet	< 300°	61,33 »	74,30 »	
	> 300°	38,67 »	25,70 »	+ 12,97 »
Sabuntschi	< 300°	43,19 »	51,23 »	
	> 300°	56,81 »	48,77 »	+ 8,04 »

Les chiffres consignés dans la première colonne sont trop forts pour qu'on puisse admettre que les différences qu'ils représentent soient dues aux seules erreurs inhérentes à la distillation des huiles brutes. Ces différences nous expliquent le fort rendement en produits lourds de l'huile épurée et indiquent un déplacement dans cette direction des composants de l'huile brute lors de son traitement à l'acide sulfurique. Ce phénomène peut être très bien expliqué par la polymérisation des hydrocarbures non saturés contenus dans l'huile brute, et les chiffres représentant les différences donnent approximativement la mesure de cette polymérisation. Cela ne s'applique évidemment qu'aux fractions bouillant jusqu'à 300°, les fractions supérieures ne se prêtant pas à cette sorte de détermination.

Les hydrocarbures polymérisés sont vraisemblablement devenus, en partie, moins solubles dans l'acide sulfurique concentré, c'est pourquoi la proportion de produits absorbables par l'acide sulfurique ne peut être considérée comme une mesure des combinaisons non saturées. Au contraire, ils sont beaucoup plus nombreux, conformément au grand pouvoir de polymérisation que possèdent les hydrocarbures des huiles minérales. Ceci confirme l'opinion d Eugler et Tezioranski mentionnée plus haut, à savoir que la plus grande partie des fractions lourdes des huiles minérales est constituée par des hydrocarbures non saturés.

A ce propos, je ne puis m'empêcher de poser une question qui découle, pour ainsi dire, de ces considérations théoriques. Le traitement de l'huile brute par l'acide sulfurique concentré présente-til quelque avantage pour cette huile au point de vue pratique ?

L'avantage auquel on s'attendait ne s'est pas réalisé : une augmentation de rendement en produits légers, notamment en huiles lampantes, n'a pas été constatée après le traitement par l'acide sulfurique concentré, ou du moins, cette augmentation n'est pas assez grande pour justifier des frais plus grands et un travail plus long. L'augmentation de rendement en benzine et en pétrole n'est que de quelques unités pour cent, tout au plus 7 °/₀ (huile brute de Bibi Eybet), et même dans un cas (huile brute de Krosno) on constate une diminution de 4 °/₀.

Mais, vu l'état actuel de l'industrie pétrolifère. cette augmentation qui se rapporte surtout à la benzine est loin d'être favorable. Est-elle due à ce que les fractions à point d ébullition le plus bas renferment le moins d'hydrocarbures non saturés, ou bien est-elle due à l'élimination plus facile du produit brut débarrassé de la majeure partie des fractions lourdes ? Questions d'ordre secondaire, eu égard à la circonstanoe que les distillats regardés comme la fraction à pétrole proprement dite sont altérés dans un sens peu favorable par le traitement à l'acide sulfurique. Et ceci n'est guère modifié par le fait que les distillats obtenus dans ce dernier cas sont plus purs et de couleur plus claire et qu'ils ont un poids spécifique plus bas.

Mais, d'autre part, un traitement préalable à l'acide sulfurique exerce certainement une action favorable sur les distillats utilisés comme huiles lubrifiantes. Une grande partie des produits ordinairement inutilisables pour le graissage subit, à la faveur de l'acide sulfurique, une polymérisation qui les rend plus lourds et plus visqueux ; il est hors de doute également qu'une par-

tie des hydrocarbures destinés à former des huiles lubrifiantes plus légères subissent une condensation dans le même sens. Il est certain que la distillation des huiles épurées donnera un rendement plus grand en produits lubrifiants proprement dits que la distillation de l'huile brute. Ce n'est pas seulement la quantité qui est augmentée, mais il y a lieu de s'attendre aussi à une amélioration de la qualité, amélioration qui tiendra à une consistance et une viscosité plus grandes, et notamment à la pureté des distillats.

Il faut surtout appuyer sur cette dernière circonstance si l'on considère que le résidu de l'huile épurée constitue déjà par lui-même un produit bien pur ; et ce produit traité par des substances susceptibles d'empêcher sa décomposition peut être totalement chassé par distillation et fournir ainsi des arrière-produits presque purs qui ne nécessitent point ou très peu de substances chimiques pour être tout à fait épurées ; de plus ils n'éprouvent par l'épuration que des pertes négligeables. Ceci se conçoit aisément, attendu que la partie impure des résidus, décomposable et volatile, non sans subir des changements, est précisément éliminée de l'huile brute par le traitement à l'acide sulfurique. Ce sont ces substances qui, d'une part, constituent dans les appareils distillatoires le goudron résiduaire, et qui, d'autre part, passent à l'état décomposé dans les produits distillés, d'où on les élimine dans la suite à l'aide d'acide sulfurique. Dans tous les cas, ce sont des corps qui entravent en une certaine mesure la distillation ; et non seulement ils ne peuvent être directement employés pour la fabrication d'huiles lubrifiantes, mais, en plus, ils lui font indirectement du tort.

Leur élimination de l'huile brute ou des résidus ne peut dès lors qu'être jugée favorable. Cette opération réussit très facilement au laboratoire si l'on soumet les huiles brutes à l'action de l'acide sulfurique à la température ordinaire ; mais peut-elle être exécutée également en grand ?

Ne possédant pas d'expérience personnelle à ce sujet, j'ai à objecter ce qui suit.

1. — De nombreux essais de laboratoire m'ont permis d'admettre que, pour l'épuration des huiles brutes, il faut employer au moins 5 °/₀ d'acide sulfurique, mais que cette quantité suffit pour éliminer la majeure partie des produits absorbables par l'acide sulfurique, et qu'une plus grande quantité n'exerce pas une élimination plus profonde.

Ainsi, avec 100 °/₀ d'acide sulfurique, 26.i volumes de l'huile brute de Sloboda ont été éliminées ; densité de l'huile épurée 0.84i6.

Avec 10 °/₀ d'acide (en poids), 23,1 °/₀ en volume ont été éliminés ; densité, 0,850. Avec 5 °/₀ de H^2SO^4 (en poids), 22 °/₀ en volume ont été absorbés ; densité, 0,851.

Pour des motifs qui seront indiqués plus loin, à côté de l'acide à 66°, je me servais également d'acides plus faibles. Avec 10 °/₀ (en poids) d'acide à 65°, il y a eu absorption de 22 °/₀ en volume et avec 5 °/₀ en poids de H^2SO^4 à 63°, la diminution n'était que de 13,2 °/₀ en volume ; la densité, dans ce dernier cas, était de 0,8644. Toutes les déterminations ont été faites à 15°.

2 — La consistance et la viscosité des goudrons acides formés est en raison inverse de la quantité d'acide sulfurique employé ; il est, en effet, tout naturel qu'une petite quantité d'acide sulfurique soit rendue épaisse, par la même quantité de goudron, qu'une grande quantité d'acide. D'ailleurs, la consistance des goudrons acides dépend de la nature des huiles brutes, c'est-à-dire de la quantité et de la nature des parties absorbées.

Déjà avec 5 °/₀ d'acide, toutes les huiles brutes, à l'exception des variétés claires, fournissent des goudrons-acides tellement consistants qu'ils se déposent très difficilement et ne peuvent être éliminés par écoulement ; au contraire, on est obligé de décanter l'huile pour la séparer de la croûte formée par le goudron-acide, qui retient mécaniquement une grande quantité d'huile.

En employant 10 °/₀ d'acide, on constate déjà des différences dans le goudron-acide : tantôt ils est semi-fluide (huile brute de Sloboda Rungurska), mais, en général, il est visqueux, le plus souvent élastique, surtout à l'état frais. Par le repos il devient friable, cassant, et ceci est le cas ordinaire lorsque le traitement à l'acide a lieu à une température élevée ; et, dans ce cas, la séparation du goudron-acide n'est guère plus facile. L'acide de moins de 66° B fournit des goudrons mous, fluides et cette propriété augmente d'autant plus que l'acide est plus pauvre en acide monohydraté. Ceci s'applique à toutes les huiles brutes, sauf à l'huile de Sloboda qui donne, dans ces conditions, des goudrons plutôt durs qu'élastiques. Les résidus traités par l'acide donnent toujours des goudrons durs et cassants.

La séparation et l'élimination du goudron-acide seront toujours accompagnées de difficultés, parce qu'on ne peut pas toujours laisser le goudron s'écouler par un robinet de vidange placé au fond du réservoir. Et cette manière d'opérer est tout à fait impossible lorsqu'on veut soumettre à ce traitement non pas les huiles brutes, mais les résidus.

3. — Après le traitement à l'acide et l'élimination du goudron, il y a lieu de procéder à la neutralisation des dernières traces d'acide libre, sinon il s'en produit, lors de la distillation, d'assez abondantes quantités par suite de la décomposition de l'acide sulfureux formé. La neutralisation n'est pas une opération facile : il se forme des émulsions gênantes, ce qui exige un dépôt prolongé ; mais, d'un autre côté, le lavage ultérieur à l'eau peut être supprimé.

Après le traitement à l'acide sulfurique et les lessives alcalines, les huiles peuvent être consi-

dérées comme très pures, exemptes de mélanges résineux, goudronneux et bitumineux que renferment les huiles brutes. Même dans le cas d'huiles très foncées, la couleur devient beaucoup plus claire, et, de brun foncé ou noir qu'elles étaient, elles virent maintenant au vert à reflets rougeâtres. Les huiles épurées présentent d'une manière très caractéristique le phénomène du dichroïsme : elles sont vertes par réflexion et rouges par transparence. En même temps, la fluidité des huiles brutes augmente, et même les huiles très épaisses deviennent suffisamment mobiles. Il va sans dire que les huiles épurées fournissent des distillats beaucoup plus purs et plus clairs ; le distillat à pétrole normal est limpide et ne demande plus qu'un léger lavage. Après l'élimination du pétrole par distillation, il reste un résidu rouge-brun auquel on peut donner la consistance voulue par un traitement à la vapeur d'eau surchauffée, et qui donne ainsi des graisses consistantes très avantageuses.

4. — Malgré ces grands avantages que présentent les distillats d'huile épurée, malgré une diminution des frais généraux s'élevant à 20 %, je doute que l'épuration préalable à l'acide sulfurique puisse devenir d'un emploi général. Car, à côté de difficultés d'ordre technique qu'entraîne ce procédé, il y a perte d'huile par suite de la formation de goudrons-acides qui sont beaucoup plus considérables que les déchets laissés par l'huile minérale soumise au traitement ordinaire Pour ces motifs, la méthode en question ne sera applicable que dans quelques cas particuliers au point de vue de la fabrication d'huiles lubrifiantes.

5. — Pour étendre l'application du procédé, j'ai essayé d'utiliser les grandes quantités de goudrons-acides laissés comme déchets. Déjà, dans un travail précédent (1), j'ai poursuivi le même but en vue d'utiliser les déchets acides des usines de pétrole, et j'ai montré qu'on pourrait utiliser avec avantage le goudron-acide pour la fabrication des vernis ; j'ai décrit également un procédé permettant de préparer de bons vernis à pétrole peu coûteux en partant du goudron acide.

Avant tout, je me suis proposé maintenant de rechercher jusqu'à quel point l'analogie entre le goudron-acide et les déchets-acides de la fabrication du pétrole permet d'utiliser ce procédé pour la fabrication de vernis. Mais j'ai reconnu que les matières premières sont tout à fait différentes, et que le goudron-acide des huiles brutes ne se prête pas à la fabrication des vernis tels que je les ai obtenus au moyen des déchets-acides de la fabrication du pétrole.

Mais, d'autre part, j'ai observé que la nouvelle matière première pourrait servir de point de départ à une autre variété de vernis qui, par leurs propriétés, ne diffèrent en rien des véritables vernis à l'asphalte. Cette découverte a confirmé mon opinion que le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles brutes, le goudron-acide, constitue, après élimination de l'excès d'acide, un produit analogue aux asphaltes et bitumes naturels.

Ceci a permis de transformer ce déchet, selon la nature de l'huile brute et le mode de traitement employé, en substances qui se rapprochent tantôt des asphaltes et tantôt des bitumes. A en juger par leurs propriétés, elles se prêteront à une application analogue.

A ce point de vue, j'attache une grande importance à l'épuration préalable des huiles par l'acide sulfurique. Si cette observation est pratiquement réalisable, la méthode acquerra une base économique, les frais qu'entraîne le procédé d'épuration pouvant être couverts, sinon en totalité, du moins en très grande partie, par la valeur des déchets qui en résultent.

Je dois signaler que toutes les huiles brutes ne peuvent être travaillées avec le même succès en vue d'une production d'asphalte ou de bitume. Par conséquent, même dans le cas d'une solution très favorable de ce problème, une généralisation du procédé n'est pas possible.

Changements qu'éprouvent les huiles minérales sous l'action de la chaleur et de la pression.

Les recherches relatives à l'action de la chaleur et de la pression sur les huiles minérales ont donné des résultats si importants que j'ai l'intention de les communiquer dès maintenant, quoique mes essais ne soient pas encore terminés. Et cela pour le motif que ces résultats jettent un jour tout nouveau sur la nature et la composition de ces huiles.

On a constaté que les huiles minérales éprouvent des changements sous l'action de la chaleur seule (distillation) et à un degré plus grand encore par l'action de la chaleur sous pression. Ces changements qui se manifestent déjà fortement par l'action de l'acide sulfurique concentré sont dûs à une instabilité des hydrocarbures qui entrent dans la constitution des huiles minérales ; ils peuvent donc conduire à la connaissance de la composition chimique des huiles minérales.

Les recherches sont relatives la manière dont les huiles minérales se comportent vis-à-vis de l'acide sulfurique, après la distillation et après chauffage en tube scellé. Comme il a été dit plus haut, l'action de l'acide sulfurique a été étudiée en mélangeant volumes égaux d'acide et d'huile dans des tubes gradués munis de bouchons en verre, agitant fortement et laissant reposer pendant 48 heures à la température ordinaire. Je prenais pour chaque essai 50 centimètres cubes d'acide et 50 centimètres cubes d'huile que je mélangeais dans des tubes de

(1) *Nafta, Lemberg*, 1897.

100 centimètres cubes ; les résultats ont été exprimés en unités pour cent. Quant à la distillation, je l'ai opérée chaque fois dans des ballons en verre avec 100 grammes d'huile. Le distillat total passant jusqu'à 300° a été replacé dans le ballon distillatoire après complet refroidissement de ce dernier, et filtré à travers de l'ouate ; de cette manière, l'huile examinée a été ramenée dans son état primitif.

Cette manière d'opérer m'a donné de meilleurs résultats que l'examen de chacun des distillats et du résidu, parce que ce dernier ne permettait pas, par suite de sa grande viscosité, une séparation complète.

Voici les résultats de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles distillées et les huiles non distillées.

Désignation de l'huile	Volumes absorbés par l'acide sulfurique	
	Huile non distillée	Huile distillée
Sloboda Rungurska	26,80 %	23,99 %
Krosno	24.20 »	23,20 »
Schodnica	11,80 »	12,40 »
Balachani	26.20 »	21,60 »
Bibi Eybet	27,40 »	22,00 »
Sabuntschi	22,60 »	18,50 »

Comme on voit, il y a, de par le fait de la distillation, une diminution des parties absorbées par l'acide sulfurique, et non pas une augmentation à laquelle on aurait pu plutôt s'attendre. L'huile de Schodnica constitue une exception à cet égard. Cette huile se distingue, d'ailleurs, par une petite quantité de parties absorbées ; il s'ensuit donc que l'huile brute de Schodnica est une exception à la règle d'après laquelle la quantité de parties absorbées par l'acide sulfurique éprouve une diminution par le fait de la distillation. On ne pouvait guère s'attendre à ce fait ; bien au contraire, on était porté à admettre que, par suite de la distillation poussée jusqu'à 300°, il y avait décomposition avec formation de produits non saturés, et, par conséquent, augmentation de produits solubles dans l'acide sulfurique.

Et, effectivement, les choses se passent ainsi, comme le prouvent les deux exemples suivants :

L'huile brute de Sloboda Rungurska fut distillée. La portion passant entre 250 et 300° et ayant une densité de 0,8288 à 15° avait abandonné à l'acide sulfurique 3,2 % en volume ; à la redistillation cette quantité s'est élevée à 4,1 % en volume ; elle a été de 4,4 % en volume pour les deux distillations suivantes, et s'est maintenue à cette limite pour les deux distillations suivantes.

L'huile brute de Sloboda soumise à une triple distillation, comme il vient d'être décrit, ne présentait pas une diminution ultérieure des produits absorbés, et se rapprochait (avec 24,63 % en volume) des résultats obtenus en premier lieu.

On ne peut donc nier qu'il se produise une décomposition pendant la distillation ; mais, comme elle ne se manifeste pas par la capacité d'absorption et que c'est le contraire qui arrive, il y a lieu d'en rechercher les causes dans d'autres phénomènes qui ne masquent pas la décomposition. Il convient d'appuyer sur ce fait que les effets ne se manifestent, comme le montre le second exemple, qu'à la première distillation, et ne peuvent plus être constatés dans des distillations suivantes.

Cette constatation est d'une grande importance au point de vue de la genèse de l'huile minérale : elle témoignerait directement contre l'opinion qui admet des phénomènes de distillation à à l'intérieur du foyer formateur, ou du moins contre l'opinion qui admet une température allant au-delà de 300°. Si l'on peut considérer un essai comme décisif, il prouverait que la température ne peut pas même atteindre 200°, car l'huile brute de Balachani distille jusqu'à 200°, et le résidu mélangé avec le distillat montre seulement une absorption de 24,4 % en volume, ce qui représente encore à peu près 2 % en volume de moins que l'huile brute originale. Cet essai peut prouver aussi que les phénomènes en question commencent déjà à 200°, et même au-dessous, et qu'ils marchent de pair avec l'élévation de température.

Si l'on se demande de quelle espèce sont les phénomènes qui déterminent l'insolubilisation d'une certaine proportion des principes constituants des huiles minérales, on doit, à mon avis, considérer que ce sont des phénomènes de polymérisation de certains hydrocarbures, et que c'est la chaleur dégagée pendant la polymérisation qui change leurs propriétés en ce sens.

J'ai déjà indiqué plus haut que les hydrocarbures des huiles minérales ont une grande tendance à se polymériser ; j'ai montré également que l'huile restant comme résidu après le traitement à l'acide sulfurique renfermait une certaine quantité de combinaisons polymérisées qui ont échappé à l'absorption. On admet généralement que la chaleur provoque des phénomènes de polymérisation, et c'est pourquoi il me semble que cette explication est des plus soutenables.

Quelques résultats consignés dans le tableau suivant peuvent, en une certaine mesure, confirmer cette manière de voir ; du moins ils ne la contredisent pas. Dans ce tableau, je ne mentionne que trois huiles brutes qui montrent les plus grands écarts dans l'absorption après distillation.

Désignation de l'huile	1re fraction jusqu'à 150°		2e fraction 150 à 200		3e fraction 200 à 250		4e fraction 250 à 300		5e fraction — résidu	
	brute	distillée	brute	distillée	brute	distillée	brute	distillée	brute	distillée
Sloboda . .	8,6	8,7	9,76	9.52	8,38	7,85	13,02	12,81	60,40	61,12
Balachani .	2,4	2,39	6,2	5,54	9,5	10.86	16.9	14,2	65,0	67,01
Bibi Eybet .	11,0	11,4	14,1	13,6	14,7	13,4	14,3	13,5	45,9	48,1

On constate une augmentation du résidu lors de la distillation fractionnée d'une huile brute déjà distillée, et cela conformément à l'augmentation des parties polymérisées contenues ; mais, nécessairement, cette augmentation n'est pas très considérable, et elle est quelque peu atténuée par les erreurs qu'entraînent les distillations fractionnées.

Le chauffage des huiles minérales en tubes scellés a donné des résultats diamétralement opposés ; au lieu d'une diminution des parties absorbées, on constate une augmentation très prononcée. Les tubes ont été chauffés avec de l'huile (tout à fait exempte d'eau), pendant 3 à 4 heures à 200° ou bien à 240-250°, et, après refroidissement, on a examiné l'action que détermine l'acide sulfurique, comme il a été décrit plus haut.

Le tableau suivant rend compte de ces essais.

Désignation de l'huile brute	Unités pour cent en volume absorbées par H^2SO^4		
	Huile brute ordinaire	Chauffée en tube scellé	
		à 200°	à 240 — 250°
Sloboda	26,80	27,06	20,63
Krosno	24,20	—	63,68
Balachani	26,20	32,9	30,86
Sabuntschi	22,60	—	66,06
Romani	17,85	—	38,19

On voit qu'à l'exception d'un seul cas (huile brute de Sloboda), il y a augmentation (1) des parties absorbables par l'acide sulfurique, et, sauf pour l'huile de Balachani, cette augmentation est très prononcée et surpasse du double ou du triple celle de l'huile originale (2).

Il y a lieu de mentionner un caractère propre aux huiles examinées : c'est qu'elles appartiennent toutes à la classe des huiles exemptes de paraffine, ou, pour parler plus exactement, pauvres en paraffine. Il n'y a que l'huile de Sloboda qui fasse exception. Celle-ci renferme une assez grande proportion de paraffine solide, soit 9 °/₀ de paraffine de 40°.

Selon les chimistes russes, les trois huiles de Bakou sont composées en principe de naphtènes, surtout dans leurs fractions supérieures. Au commencement, on les considérait comme des benzols hexahydrogénés. Dans ces derniers temps, on admettait que c'étaient des dérivés polyméthyléniques (dérivés tétra-pentaméthyléniques) (3) Rappelons aussi, à ce propos, que Markownikow et Oglobline ont admis, à la suite de leurs premières recherches sur les hydrocarbures des huiles minérales russes, qu'elles étaient composées pour la plupart d'une nouvelle série de combinaisons de la formule générale C^nH^{2n}, combinaisons auxquelles ils ont donné le nom de naphtènes.

Quelques huiles d'origine galicienne ont également une grande analogie avec les huiles de Bakou typiques, et ce sont précisément ces huiles qui, autant que je sache, ne renferment point de paraffine ou, plus exactement, n'en renferment qu'une petite quantité. Déjà, antérieurement,

(1) Les chiffres réunis dans la dernière colonne ont été lus après un repos de 48 heures, mais j'ai constaté que, dans quelques cas, il y avait une certaine diminution par un repos prolongé. Je ne puis dire si cela tient à une séparation plus profonde des deux couches, huile et goudron acide, ou bien à une décomposition ultérieure. Pour obtenir des résultats comparables, toutes les lectures ont été faites après un repos de 48 heures.

(2) A cela il faut ajouter que, dans les différents cas, un temps variable s'écoulait entre le chauffage et le traitement à l'acide sulfurique. Les huiles 2 et 4 ont été soumises à l'action de H^2SO^4 dès qu'elles étaient refroidies, les autres échantillons le lendemain seulement (Y a-t-il polymérisation entre temps ?)

(3) *Aschau, Chem. ztg.*, 1897, 242 ; *Markownikow, Ber.*, 1897, 1214, 1222. Voir aussi *Zelinsky, Ibidem* 896, 780 ; 1895, 214. 729.

j'ai appelé l'attention sur cette particularité, et j'ai appuyé sur ce fait qu'il n'est pas admissible de classer les huiles brutes, au point de vue de leur composition et de leurs propriétés chimiques, en huiles russes et huiles galiciennes, selon leur lieu d'origine. En réalité, il faut les partager en deux groupes, savoir : le groupe des huiles à paraffines et le groupe des huiles à naphtènes. Il ne faut pas comprendre par là que les huiles brutes appartenant au premier groupe sont uniquement, ou pour la plus grande part, composées de paraffines, tandis que les huiles du second groupe sont exclusivement constituées par des naphtènes. Mais ceci veut dire que les huiles du premier groupe ont leurs fonctions supérieures riches en paraffines, tandis que celles du second groupe sont pauvres en paraffines. Ces deux groupes seront reliés entre eux par des groupes intermédiaires, de sorte que le classement de plusieurs huiles en un même groupe dépendra de la présence de propriétés tout à fait caractéristiques.

Partant de ce point de vue, on trouve parfois dans les terrains pétrolifères de Galicie des huiles brutes qui appartiennent incontestablement au groupe des huiles à naphtènes, à côté d'autres qui renferment des paraffines, et tel serait aussi le cas pour toutes les huiles russes (non pas seulement celles du district de Bakou), toutes choses égales d'ailleurs. L'huile à naphtènes de Galicie, c'est-à-dire l'huile pauvre en paraffines, d'après ce qui vient d'être dit, forme notamment tout un groupe de districts pétrolifères situé autour de Krosno, et il n'est pas surprenant dès lors que l'huile brute de Krosno se comporte sous l'action de la pression de la même manière qu'une série d'huiles russes de Bakou ; d'autre part, l'huile brute de Sloboda, riche en paraffines, se comporte d'une manière tout opposée.

J'ai cru devoir mentionner ceci pour expliquer les différences que l'on rencontre dans les dernières recherches. A mon avis, il était nécessaire de montrer que ce sont seulement les huiles pauvres en paraffines, c'est-à-dire les huiles constituées par d'autres hydrocarbures plus riches en carbone et si justement nommées « naphtènes » qui éprouvent certaines modifications dans leurs propriétés chimiques et surtout dans leur manière de se comporter vis-à-vis de l'acide sulfurique. Cette dernière circonstance ne peut être expliquée que de la manière suivante : un certain groupe d'hydrocarbures (ou une partie de ce groupe seulement), qui sont contenus dans les huiles minérales normalement à l'état de combinaisons saturées, passent à l'état de combinaisons non saturées par l'action de la chaleur sous pression. Il va sans dire que ce ne sont pas des hydrocarbures à paraffines, car la température de 250° employée est bien inférieure à la température de décomposition des paraffines. Cette décomposition nécessite une température beaucoup plus haute. Haber (1) l'a obtenue au rouge naissant. Thorpe et Young (2) l'ayant provoquée par distillation sous pression ont atteint, par conséquent, une température de 400 à 500°. Il n'est pas probable, dès lors, que semblable décomposition puisse déjà avoir lieu à 250°, d'autant plus que même les paraffines à poids moléculaire élevé distillent sans décomposition. En chauffant les huiles minérales à 250° — et ceci est très important pour l'interprétation des phénomènes — il ne se produit pas de dégagement gazeux ; en effet, lorsqu'on ouvre le tube on ne constate pas de pression.

Il en résulte que, lorsqu'on chauffe les huiles minérales en tube scellé (sans dépasser, du moins, 250°), les hydrocarbures ne se décomposent pas, mais éprouvent des changements dans leur structure intramoléculaire, des isomérisations ; c'est-à-dire que les hydrocarbures saturés (n'appartenant pas au groupe des hydrocarbures à paraffines) sont transformés en hydrocarbures non saturés.

Dans l'état actuel de nos connaissances de la structure des combinaisons organiques, l'opinion la plus vraisemblable est que ces changements se font sentir sur les naphtènes, hydrocarbures répondant à la formule générale C^nH^{2n} et à structure cyclique, ce qui veut dire que les polyméthylènes se transforment en leurs isomères, les oléfines. Mais cette explication n'exclut pas qu'il existe une autre relation d'isomérie entre les naphtènes et les oléfines. Berthelot (3) et, après lui, Tanatar (4), indiquent une nouvelle sorte d'isomérie à laquelle le premier donne le nom d'isomérie dynamique, et il veut dire par là que les isomères n'ont pas la même réserve d'énergie. L'isomère à énergie latente plus grande se transforme ordinairement en un isomère à énergie latente moindre, sous l'action de la chaleur. C'est ainsi que l'acide maléique se transforme en acide fumarique, et, de la même manière, le triméthylène se transforme, selon Tanatar, partiellement en propylène quand on le chauffe à une température supérieure à 400° ; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de 7,7 calories. Il en résulte que ce cas doit être compris sous la rubrique nouvelle des isoméries dynamiques.

Dans tous les cas, la transformation par la chaleur du corps C^3H^6 en son isomère, le propylène, est expérimentalement prouvée, bien qu'il diffère de ce dernier par la manière dont il se

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, 165, 1.
(2) *Ber.*, 1896, 2691.
(3) Recherches sur le triméthylène et sur le propylène et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène ; l'isomérie dynamique. Compt. rend. 1894, 118, 1123.
(4) *Ber.* 1896, 1297.

comporte vis-à-vis du brome et de l'acide sulfurique. Et ce fait permet de prévoir une transformation analogue des termes supérieurs, les hydrocarbures de formule générale C^nH^{2n}, compris sous le nom collectif de naphtènes ou de polyméthylènes ou encore sous celui d'oléfines cycliques, corps qui diffèrent par leurs propriétés chimiques des oléfines ordinaires. Cette analogie fait comprendre pourquoi les derniers termes subissent des changements avec plus de facilité que les premiers. Markownikow (3) a dernièrement communiqué un exemple frappant tiré de la série des pentaméthylènes. D'après lui, le β-amidométhylpentaméthylène ou l'iodure corrrespondant

$$\begin{array}{l} CH^3.\,CH^2 - CH^2 \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad CHI \\ \quad CH^2 - CH^2 \diagup \end{array}$$

chauffé à une température ne dépassant pas 250°, fournit du méthylpentaméthylène, à côté d'une légère quantité de produits de condensation. Par contre, l'amine tertiaire

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \diagdown \quad \diagup CH^3 \\ \qquad\qquad\quad C \\ CH^2 - CH^2 \diagup \quad \diagdown AzH^2 \end{array}$$

éprouve, dans les mêmes conditions, une modification beaucoup plus profonde ; elle se transforme en une combinaison à chaîne ouverte. L'auteur cité ajoute que des produits de condensation peuvent prendre naissance chaque fois que les conditions de la transformation en hydrocarbures non saturés sont favorables.

Les combinaisons hexaméthyléniques se comportent d'une manière différente ; on trouve, en effet, dans un autre mémoire (4) qu'une température élevée n'exerce sur les combinaisons hexaméthyléniques aucune action d'isomérisation. Il serait prématuré de tirer de ces faits, certainement très intéressants, une conclusion définitive. Sous toutes réserves, je les explique comme dûs à une isomérisation, par l'action de la chaleur sous pression, des hydrocarbures saturés de formule C^nH^{2n} (et aussi des hydrocarbures plus riches en carbone) isomères avec les oléfines, c'est-à-dire leur transformation en hydrocarbures non saturés. Il se peut aussi que des phénomènes inverses de la polymérisation aient lieu par la chaleur sous pression.

Raffinage des huiles minérales par le silicate de soude.

Par **M. Joseph R. Michler.**

(*Chemiker Zeitung*, 1897, II, 853).

On laisse les distillats des huiles lourdes (huiles pour broches à huiles pour cylindres), descendre à 20-30° C. ; il y a élimination d'eau. Les huiles sont alors traitées par la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 66 °/₀. On ajoute l'acide sulfurique peu à peu et en même temps on fait passer à travers le mélange un courant d'air pour provoquer une union plus intime entre l'huile et l acide. L'acide sulfurique remplit ici un double rôle : il dissout certains corps et en oxyde d'autres. L'oxygène de l'air seconde l'action oxydante de l'acide sulfurique. La majeure partie des produits oxydés passe dans le goudron-acide, une portion se dissout dans l'huile, d'où elle est éliminée par le lavage ultérieur. A. M. Villon recommande, au lieu d'acide sulfurique à 66 °/₀, l'acide chlorochromique, matière oxydante des plus énergiques. Un grand nombre d'essais que j'ai faits à ce sujet ne m'ont pas donné de résultats bien satisfaisants.

La neutralisation qui vient ensuite est une des opérations les plus délicates. Les seules matières neutralisantes employées dans l'industrie sont le carbonate sodique et la soude caustique. Mais, comme les huiles minérales renferment certaines substances saponifiables, il faut donner la préférence à la soude caustique, par suite de son action beaucoup plus énergique, quoiqu'il y ait lieu d'objecter, dans une certaine mesure, son prix quelque peu plus élevé. Cependant, on se heurte souvent à certaines difficultés, que l'on fasse usage de carbonate ou de soude caustique ; c'est que, parfois, après neutralisation, la classification de l'huile se fait difficilement, ou point du tout. Il y a une infinité de recettes et de procédés qui ont été proposés pour obvier à cet inconvénient ; ainsi, par exemple, on emploie souvent le sel marin, l'éther, une solution alcoolique de soude, la benzine, le chlorure de magnésium, etc., substances qui ont pour but de dissoudre les huiles et en même temps d'empêcher le dessalage. Il va sans dire qu'ainsi la base économique du raffinage devient fort problématique. Une matière neutralisante qui conduit très bien au but est le silicate sodique qui peut être employé, soit seul, soit en mélange avec le carbonate sodique ou la soude caustique. Voici les avantages de ce procédé :

1. — Dans le cas d'huiles lourdes, on peut travailler avec une moindre quantité d'acide sulfurique ; certes, on aura dans ce cas des huiles foncées, mais elles seront transformées en produits clairs par les propriétés décolorantes de la silice mise en liberté, ce qui est d'autant plus avantageux pour leur écoulement que le consommateur attache une très grande importance à la couleur claire des huiles minérales.

2. — L'émulsion se dépose très rapidement, et ceci est encore dû à la silice mise en liberté.

---

(1) *Ber.*, 1897, 1214. — (2) *Ibidem*, 1222.

Séparation de la benzine de houille et de la benzine de pétrole, par A. Gawalowski (*Chem. Centralbl.*, 1897, p. 1038.

L'acide picrique se dissout dans la benzine de houille en donnant une solution fortement colorée en jaune. Elle se dissout au contraire très peu dans la benzine de pétrole, et la solution est incolore. Si, à une solution concentrée d'acide picrique dans la benzine de houille, on ajoute un égal volume de benzine de pétrole, l'acide picrique se précipite à l'état cristallisé.

Sur l'origine de l'éclat fourni par les flammes d'hydrocarbures, par Wilfrid Irwin (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1897, XVI, pp. 296-297).

L'auteur combat la théorie de Vivian B. Lewes qui attribue à l'acétylène seul la cause de l'éclat fourni par les hydrocarbures industriels. La nouvelle théorie que propose Wilfrid Irwin est la suivante :

Les hydrocarbures sont d'abord condensés. Ils donnent des corps, comme la benzine, etc., qui renferment dans leur molécule le carbone combiné à une très faible proportion d'hydrogène. Sous cette forme, ils subissent l'action de l'oxygène dans la région inférieure de la partie éclairante de la flamme. Ils se dissocient avec formation d'oxyde de carbone, de carbone libre et de méthane Ce dernier pénètre dans la zone obscure des flammes peu éclairantes où la température très élevée le dissocie pour donner des composés peu riches en hydrogène. A ce moment, le carbone libre se combine à une plus forte proportion d'oxygène, et c'est à cette réaction qu'il faut attribuer l'éclat caractéristique des flammes d'hydrocarbures.

Limites d'explosibilité des mélanges d'air et d'acétylène, par Frank Clowes (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, XV, pp. 418 et 701).

L'acétylène, de même que tous les autres combustibles, forme avec l'air des mélanges explosifs dans des limites assez étendues. A la température ordinaire, le mélange devient explosif pour une teneur de 3 % en acétylène, et ne l'est plus pour une teneur de 82 % (avec le gaz d'éclairage, les limites extrêmes sont respectivement de 6 % et 23 %).

Voici, d'après l'auteur, les limites entre lesquelles se produit l'explosion pour différents gaz mélangés à l'air :

	Limite inférieure	Eimite supérieure
Acétylène	3 %	82 %
Hydrogène	5 »	72 »
Oxyde de carbone	13 »	75 »
Ethylène	4 »	22 »
Méthane	5 »	13 »

Des traces d'acétylène dans l'atmosphère peuvent être recherchées par l'éclat que prend la partie supérieure d'une flamme d'hydrogène brûlant dans l'endroit suspect. Il va de soi que l'observation doit être faite dans l'obscurité. La longueur de la partie brillante permet de déterminer approximativement la proportion d'acétylène existant dans l'atmosphère suspectée. Une flamme d'hydrogène de 10 millimètres de hauteur prendra les longueurs suivantes :

Avec 0.25 % d'acétylène	17 millimètres
— 0,50 —	19 —
— 1,00 —	28 —
— 2,00 —	48 —

Et, pour une flamme de 5 millimètres de hauteur :

Avec 3,50 % d'acétylène	56 millimètres
— 2,75 —	76 —

Sur les dangers d'incendie inhérents à l'éclairage par le pétrole, par R. Zoloziecki (*Chem. Centralbl.*, 1897, I, 212).

Des expériences antérieures avaient montré à l'auteur que la température d'ignition des pétroles ordinaires est supérieure de 2°-10° à leur température d'inflammation. Il faut donc considérer comme dangereuse toute huile de pétrole qui, dans la lampe, s'échauffe de 2° C. audessus de son point d'inflammation (essai d'Abel). De nouvelles recherches ont montré que, dans les réservoirs de lampe en métal, le pétrole s'échauffe de 12°,5 au maximum au-dessus de la température atmosphérique. Si l'on prend la température du local égale à 25° C., et si l'on admet 2°-3° comme écart de sûreté entre la température d'inflammation et celle d'ignition, la limite inférieure de la température d'inflammation sera égale à 25 + 12,5 — 2,5 = 35° C. Pour un local maintenu à la température de 40° C., an ne devrait donc employer que des huiles de pétrole donnant 50° C. à l'essai d'Abel.

L'auteur propose donc l'adoption des règles suivantes :

1° Les huiles de pétrole donnant à l'essai d'Abel un point d'inflammation inférieur à 35° C., doivent être considérées comme présentant des dangers ;

2° Les huiles de pétrole donnant un point d'inflammation supérieur à 35° C. doivent être considérées comme ne présentant pas de dangers dans les conditions ordinaires ;

3° Pour l'éclairage des locaux où la température peut dépasser 35° C., on ne doit employer que des pétroles donnant au moins 50° à l'essai d'Abel.

L'échauffement du pétrole dans la lampe dépend à la fois de la température ambiante, de la nature du réservoir de la lampe, de la durée de la combustion, de la construction du brûleur, et enfin de la composition chimique du pétrole considéré. Pour les huiles les plus légères (pétroles américains), l'échauffement est moindre, toutes choses égales d'ailleurs, que pour les huiles lourdes (pétroles russes). L'écart entre la température d'inflammation et celle d'ignition est d'autant moindre que la première est plus élevée.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 décembre. — Sur la stabilité de la tour Eiffel. Note de M. Bassot.

Le sommet de la tour Eiffel subit un mouvement de torsion dont la courbe représente un 8 non fermé, mais n'a subi aucun déplacement appréciable.

— Sur les intégrales doubles de la seconde espèce dans la théorie des surfaces algébriques. Note de M. E. Picard.

— Des premières modifications qui surviennent dans les cellules fixes de la cornée au voisinage des plaies de cette membrane. Note de M. Ranvier.

— Sur la contamination des puits. Note de M. Duclaux.

Ce que nous retenons de cette intéressante note, c'est que M. Duclaux admet, ainsi du reste qu'il le dit dans son récent *Traité de Microbiologie*, la prépondérance des déterminations bactériologiques dans les analyses d'eaux. Il est important, pour cela, de faire un essai comparatif des eaux pures de la région et de l'eau suspecte ; on arrive toujours ainsi à un résultat probant. Constatons cependant que M. Duclaux considère l'analyse chimique d'une eau comme le meilleur moyen que l'on ait encore de reconnaître si elle est potable ou non. Depuis longtemps, nous avions formulé des réserves à l'égard de la prépondérance accordée depuis un certain nombre d'années aux déterminations bactériologiques. Du reste, les controverses nombreuses auxquelles a donné lieu la diagnose des microbes démontrent que nous sommes encore bien ignorants sur la nature et la morphologie de ces êtres. Quels moyens de détermination avons-nous en effet ? La forme de la culture, celle du microbe, la réaction du milieu de culture. Ces données sont bien vagues. Du reste, les recherches de Freudenrach sur le bacille typhique sont démonstratives. Celles de M. Grimbert ne le sont pas moins. Ce dernier n'a-t-il pas démontré que si l'on associe le bacille coli communis au bacille d'Eberth, ce dernier disparaît. Ce bactériologiste nous a même montré des cultures sur plaque de bacille coli communis présentant l'aspect de la montagne de glace, comme on l'observe pour le bacille d'Eberth. Bien plus, il a fait voir que le bacille de Friedländer, que l'on considérait comme ne faisant pas fermenter le glucose, avoit un sosie qui le faisait fermenter. En outre, est-ce que les bacilles de Finkler et Prior ne présentent pas, dans les cultures en tubes, un entonnoir comme le bacille virgule. Ce dernier a été trouvé un peu partout, même dans les eaux les plus pures. Que dire de ces fameux bacilles pseudo typhiques de M. Cassedebat ? Enfin, il y a une raison majeure qui fait que les déterminations bactériologiques ne peuvent être un guide certain dans l'essai des eaux. C'est le polymorphisme des agents bactériens ; ce polymorphisme peut être la cause d'erreurs grossières ; aussi ne doit-on pas être étonné de voir se multiplier à l'infini le nombre des microbes.

— Observations actinométriques faites sur le Mont Blanc. Note de M. Crova.

— M. Fabre fait hommage de son ouvrage intitulé « Souvenirs entomologiques. Études sur l'instinct et les mœurs des insectes ».

— Application de la méthode des moindres carrés à la recherche des erreurs systématiques. Note de M. J. Mascart.

— Sur l'approximation des fonctions de grands nombres. Note de M. Hamy.

— Sur les réseaux O associés. Note de M. Guichard.

— Sur les focales planes des courbes planes à un ou plusieurs axes de symétrie. Note de M. Schoute.

— Sur l'existence des intégrales dans certains systèmes différentiels. Note de M. Riquier.

— Vibrations elliptiques dans les fluides. Note de M. Cremieu.

— Sur la dissociation et la polymérisation des gaz et vapeurs ; dissociation présumée du chlore aux températures élevées. Note de M Leduc.

— Sur la conductibilité électrique des substances conductrices discontinues, à propos de la télégraphie sans fil. Note de M. Ed. Branly.

Les remarquables essais de télégraphie électrique sans fil de M. Marconi ont appelé l'attention sur la conductibilité des substances métalliques discontinues et sur l'étude expérimentale que M. Branly a faite le premier en 1890-91. La présente note indique de nouvelles recherches sur les conditions qui augmentent la sensibilité de ces conducteurs. Ces nouvelles recherches confirment entièrement les premiers résultats obtenus.

— Sur la transformatian des rayons X par les métaux. Note de M. Sagnac.

1° Les rayons X se diffusent sur les métaux polis sans réflexion régulière appréciable.

2° Les rayons secondaires des métaux se propagent rectilignement sans diffraction.

3° Les rayons secondaires des métaux n'éprouvent pas de réfraction sensible.

4° Les rayons secondaires ne se réfléchissent pas sensiblement, ils se diffusent sur de nouveaux miroirs métalliques à la manière des rayons X eux mêmes.

— Quelques faits nouveaux observés dans les tubes de Crookes Note de M. Virgilio Machado.

— Sur des causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques. Note de M. Colson.

Si l'on fait réagir du gaz chlohydrique sec sur du phosphate trisodique PO^4Na^3 purifié et séché à 150°, il y a production d'eau et par conséquent transformation du dérivé orthophosphorique en dérivé pyrophosphorique. Par conséquent, l'un des facteurs de la réaction inverse est détruit, et toute reversibilité devient impossible. L'analyse chimique du produit de la réaction indique bien la production de dérivé pyrophosphorique. La décomposition du sulfate d'argent par l'acide sulfhydrique donne lieu à un phénomène du même genre, car il se produit du gaz sulfureux par suite d'une réaction secondaire qui se passe entre le gaz sulfhydrique et l'acide sulfurique.

— Sur l'existence d'un sulfate cuivreux. Note de M. Joannis.

Si l'on fait arriver de l'oxyde de carbone dans un tube contenant une solution de sulfate de cuivre et du cuivre déposé par électrolyse sur une lame de platine, la liqueur se décolore ; on peut remplacer dans l'expérience précédente le cuivre électrolytique par du cuivre précipité, par du fer ou du zinc, ou le mélange de sulfate de cuivre et de cuivre métallique par la liqueur obtenue par l'action de l'acide sulfurique étendu sur une quantité équivalente d'oxydule de cuivre. L'oxyde de carbone, dans ces expériences, n'agit pas comme réducteur, mais forme une combinaison facilement dissociable avec le sulfate cuivreux. On peut opérer en solution ammoniacale ou bien en solution sulfurique.

— Sur l'unité élémentaire du corps appelé *Cérium*. Note de MM. Vyrouboff et Verneuil.

D'après ces chimistes, les écarts obtenus par MM. Schützenberger et Boudouard dans leurs recherches sur le cérium proviendraient de la présence d'impuretés dans les sels analysés et de l'insuffisante exactitude de leurs déterminations.

— Sur l'aldéhydrate d'ammoniaque. Note de M. Délépine.

Lorsqu'on maintient pendant deux ou trois jours, dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, de l'aldéhydrate d'ammoniaque, il se produit un corps cristallisé très alcalin fusible à 85° et bouillant régulièrement entre 123°-124°, sous la pression ordinaire. C'est l'éthylidène-imine soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, le xylène. Ces trois derniers corps ne dissolvent pas l'aldéhydrate d'ammoniaque. La cryoscopie donne un poids moléculaire variant en sens inverse de la concentration entre 165 et 179, d'où l'on déduit $M = 172$ $(C^2H^5Az)^4$. La densité de vapeur montre qu'à 261° il n'y a plus que des molécules monomères $C^2H^5Az = 43$, mais déjà à 152° la dissociation est très avancée par rapport au poids moléculaire en solution benzénique. La chaleur de formation a été trouvée égale à 13,5 cal. soit 40 cal. pour une molécule triple.

Le poids moléculaire de l'aldéhydrate d'ammoniaque a été trouvé par la cryoscopie égal à $164 = (C^2H^7AzO)^{2,7}$ en moyenne. Mais, il varie avec le temps. La densité de vapeur trouvée d'après le poids moléculaire est voisin de $1/2\ (C^2H^5Az + H^2O) = 30,5$; à 182° il y a dissociation. La chaleur de formation donnée pour $3\ (C^2H^5Az \text{ sol} + H^2O \text{ liq}) = (C^2H^7AzO) \text{ sol} \ldots + 3 \times 0,6$ cal.

L'aldéhydrate d'ammoniaque est donc un hydrate d'éthylidène-imine. Le picrate d'éthylidène-imine se décompose facilement en donnant du picrate d'ammoniaque.

— Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine. Note de M. Causse.

Les orthophénols donnent, avec l'oxyde d'antimoine, des combinaisons que l'on peut considérer comme des dérivés de l'acide antimonieux (SbO) OH dans lequel l'atome d'oxygène serait remplacé par un résidu phénolique bivalent. Ces composés donnent avec les halogènes des combinaisons semblables aux oxydes d'antimoine. Les isomères des orthophénols donnent bien quelquefois des composés analogues, mais amorphes et ne se combinant pas aux halogènes. Par conséquent, la réaction des éléments halogènes sur les orthophénols est donc caractéristique de ces derniers, car les dérivés des isomères se décomposent en présence des hydracides étendus en phénol et composé haloïde de l'antimoine, ce qui ne se produit pas pour les dérivés ortho.

— De la nature des combinaisons de l'antipyrine et des aldéhydes. Note de M. Patein.

Quand on mélange avec de l'eau une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'antipyrine, on obtient un corps cristallisé dans lequel l'antipyrine conserve quelques-unes de ses propriétés (réaction rouge par Fe^2Cl^6) tandis que la fonction aldéhydique a disparu. Ces combinaisons donnent des sels à deux molécules d'acide monobasique. M. Patein considère ces nouveaux corps comme dérivés du méthane, et produits d'après la réection générale :

$$2\ \begin{array}{c} Az - C^6H^5 \\ CH^3 - Az \quad\quad CO \\ CH^3 - C = CH \end{array} + O = \underset{\displaystyle R}{\overset{}{C}} - H = \begin{array}{c} Az - C^6H^5 \qquad\qquad\qquad Az - C^6H^5 \\ CH^3 - Az \quad\quad CO \;-\; CO \quad\quad Az - CH^3 \\ CH^3 - C = C - \underset{\displaystyle R}{CH} - C = C - CH^3 \end{array} + H^2O$$

Le chloral et l'antipyrine donnent en présence de l'acide chlorhydrique à froid, la monochloralantipyrine, tandis que, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique et à 106°, il se forme de la dihydrochloral antipyrine. Enfin le chloral et les phénols ne se combinent plus aux dérivés de l'antipyrine et des aldéhydes comme le diantipyrine méthane et le méthyldiantipyrine méthane ; contrairement aux aldéhydes le chloral s'unit à l'azote et non au carbone.

— Effets physiologiques et thérapeutiques de la spermine. Note de M. Al. Pœhl.

— Sur de nouvelles substances colloïdales, analogues aux albuminoïdes, dérivées d'une nucléoalbumine. Note de M. Pickering.

1°) Si l'on chauffe des nucléoalbumines en tube scellé avec du chlorure de calcium anhydre, on obtient des substances cristallisées de constitution inconnue. 2°) Si l'on chauffe pendant quatre heures, en tube scellé, avec du perchlorure de phosphore, et que l'on sépare le produit de la réaction par l'ammoniaque, on obtient des substances colloïdales qui, par leurs propriétés chimiques et physiologiques, ne peuvent être distinguées des colloïdales de synthèse.

— Sur le développement du *Trombidium holosericeum*. Note de M. Jourdain.

— Observations sur les rougets. Note de M. Mégnin.

— Recherches sur les grains rouges. Note de MM. Kunstler et Busquet.

Les grains rouges ne résulteraient que d'un phénomène de diffraction dû à la forme réticulaire du protoplasma, sans présenter aucune autre valeur morphologique. On serait en droit de conclure de la théorie ci-dessus que les corps des bactériacées ne seraient pas essentiellement constitués par des noyaux.

— Sur un ferment de la cellulose. Note de M. Omeliansky.

Si l'on ajoute à de la cellulose de papier du limon ou de la terre riche en débris végétaux additionnée de sulfate d'ammoniaque ou de peptone (0,1 $^0/_0$) ou d'asparagine (0,5 $^0/_0$), il se produit une fermentation lente donnant naissance à de l'acide carbonique et de l'hydrogène ainsi qu'à de l'acide butyrique et à de l'acide acétique ; il y a aussi formation d'un peu d'acide valérianique et d'alcools supérieurs indéterminés.

— Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme. Note de MM. Desgrez et Nicloux.

Le chloroforme se décomposerait dans l'organisme en donnant de l'oxyde de carbone. Or, une anesthésie entretenue pendant deux heures environ donnerait naissance à 26 centimètres cubes d'oxyde de carbone. Cette faible proportion de gaz peut être la cause des troubles produits dans l'organisme par l'inhalation du chloroforme, car les expériences de M. Gréhant ont prouvé qu'il suffisait d'un dix-millième d'oxyde de carbone pour affaiblir sensiblement la capacité respiratoire définie par le volume d'oxygène que 100 vol. de sang peuvent absorber.

— Sur quelques résultats comparatifs des méthodes cliniques ordinaires et de l'examen fluoroscopique dans les épanchements pleurétiques. Note de MM. Bergonié at Carrière.

— Antagonisme entre le venin des *Vespidæ* et celui de la vipère : le premier vaccine contre le second. Note de M. Phisalix.

— Perméabilité des troncs d'arbres aux gaz atmosphériques. Note de M. Devaux.

— Sur la maladie des châtaignes. Note de M. Roze.

— Caractéristiques d'un charbon à gaz trouvé dans le Northern coal field de la Nouvelle-Galles du Sud. Note de M. Bertrand.

— Sur la faune du gisement sidérolithique éocène de Lissieu (Rhône). Note de MM. Chantre et Gaillard.

— Détermination mécanique de la direction moyenne du vent. Note de M. L. Besson.

Séance du 13 décembre. — M. le Ministre de l'Instruction Publique adresse une ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Ditte dans la section de chimie à la place laissée vacante par le décès de M. Schützenberger.

— Sur les travaux exécutés à l'Observatoire du Mont-Blanc Note de M. Janssen.

— Sur les périodes intégrales doubles. Note de M. Poincaré.

— Signification du nombre et de la symétrie des faisceaux libéro-ligneux du pétiole dans la mesure de la perfection des végétaux. Note de M. Chatin.

— Des premières modifications des nerfs dans les plaies simples de la cornée. Note de M. Ranvier.

— Présentation des publications annuelles du Bureau des Longitudes.

1°) Connaissance des Temps pour 1900. 2°) Annuaire pour 1898.

— Sur une nouvelle méthode pour déterminer la verticale. Note de MM. Perchot et Ebert.

— M. Giacinto soumet au jugement de l'Académie un Mémoire relatif à la direction des ballons.

— Sur le problème de Ribaucour. Note de M. Guichard.

— Sur une forme analytique des intégrales des équations linéaires aux différentielles partielles à deux variables indépendantes. Note de M. Le Roux.

— Sur l'application de la méthode des fonctions majorantes à certains systèmes différentiels. Note de M. Riquier.

— Sur une double généralisation des équations de Lie. Note de M. Vessiot.

— Sur les positions d'équilibre instable. Note de M. Painlevé.

— Sur le déplacement d'un plan dont tous les points décrivent des lignes sphériques. Note de M. Bricard.

— Nouveau procédé d'attaque du platine. Préparation des bromoplatinates d'ammonium et de potassium. Note de M. G. Méker.

On obtient facilement ces bromoplatinates, dont l'un, celui d'ammonium, a déjà été décrit par Topsoé, en ajoutant du platine en mousse ou en lames minces à un mélange en fusion à une température de 350° environ et formé de 6 parties de sulfate d'ammonium ou de potassium et de bromure d'ammonium ou de potassium. Si l'on opère avec des sels d'ammonium, on obtient le bromoplatinate de cette base qui est un corps rouge en cristaux solubles dans environ 200 fois leur poids d'eau. Si l'on remplace le bromure par le chlorure, on obtient bien un chloroplatinate, mais la réaction n'est pas nette. Avec l'iodure, l'attaque ne se produit pas, l'iode étant rapidement mis en liberté par l'action simultanée de l'air et de l'acide du sulfate.

— Sur l'oxyde phosphoreux. Note de M. A. Besson.

L'oxyde jaune ou l'oxyde rouge que l'on obtient par l'action du trichlorure de phosphore sur $P^2O^3H^3$ est de l'oxyde phosphoreux mélangé à du phosphore amorphe ou du phosphure d'hydrogène solide. Cet oxyde phosphoreux peut prendre encore naissance par l'oxydation lente, au moyen d'un courant d'air à froid ou à chaud, du phosphore en solution dans le tétrachlorure de carbone.

— Propriétés du carbure de sodium. Note de M. Matignon.

Le carbure de sodium a une densité de 1,575. C'est une poudre blanche, insoluble dans tous les dissolvants.

L'oxygène sec ne réagit pas à froid sur ce carbure, mais à chaud il y a combustion. Le chlore, le brome, l'attaquent avec violence, l'action de l'iode est moins énergique. L'hydrogène est sans action. Le phosphore se combine violemment avec le carbure de sodium à une température variant de 50° à 180°, il y a production de phosphure de sodium. Avec l'eau il donne lieu à une violente explosion ; dans le gaz chlorhydrique il s'enflamme ; dans CO^2 et SO^2 il devient incandescent. L'oxyde de carbone ne l'attaque que vers 250° ; l'acide sulfhydrique ne donne pas de réaction violente ; vers 150° la réaction commence seulement. Les oxydes azoteux et azotique n'altèrent pas le carbure à la température ordinaire, mais

vers 270° pour le premier et 150° pour le second le carbure devient incandescent. Les corps oxydants, chlorates, azotates, bichromates, etc., forment avec le carbure des corps explosifs. Avec certains iodures et chlorures (ceux de plomb, de mercure) il y a incandescence et même explosion; les chlorures de phosphore et d'aluminium réagissent très violemment. Les iodures et bromures alcooliques donnent lieu à la production de carbures acétyléniques symétriques lorsqu'on fait réagir sur eux le carbure de sodium à une température de 180°C. Enfin on peut dire que tous les composés organiques réagissent sur le carbure de sodium avec une énergie variable suivant la fonction du corps mis en présence.

— Sur une série de nouvelles cétones cycliques. Note de M. Béhal.

Ces cétones sont retirées des huiles lourdes du goudron de bois. Pour les isoler, on se base sur ce fait découvert par M. Béhal, que ces cétones sont solubles dans une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique et sont enlevées par cette solution au mélange qui les contient. On traite l'huile lourde, d'abord par de la lessive des savonniers, puis l'huile surnageante est décantée et lavée à l'eau distillée. On l'agite avec le cinquième de son volume d'acide chlorhydrique, puis successivement avec un dixième jusqu'à ce que la liqueur chlorhydrique ne donne plus, par traitement au $NaCO^3$, de couche huileuse. Les solutions chlorhydriques limpides sont distillées dans un courant de vapeur d'eau, après avoir été additionnées de quatre volumes d'eau. Dans le produit distillé, il se forme une couche huileuse surnageante que l'on décante, et la liqueur aqueuse est soumise à une nouvelle distillation. Enfin, pour séparer les cétones solubles dans l'eau, on neutralise avec du carbonate de potassium et l'on sature le liquide de ce sel. On décante la couche surnageante, dont la plus grande portion passe à la distillation entre 180° et 205°.

On sépare les cétones en s'appuyant d'abord sur ce fait que leur solution dans l'acide chlorhydrique varie avec la teneur en acide de la liqueur d'épuisement. Les liquides ainsi obtenus sont saturés par le bicarbonate de potassium, séchés sur le sulfate de sodium anhydre et rectifiés à la pression ordinaire par distillation dans un appareil Lebel-Henninger à trois boules. C'est la portion la plus abondante, enlevée avec une liqueur contenant 1 volume d'acide et 2 volumes d'eau, qui fait l'objet de la présente note. Elle distille à 190–192°. Pour séparer les cétones, on les transforme en oximes, et ces dernières en dérivés benzoylés. On obtient ainsi deux dérivés : l'un fusible à 167°, peu soluble dans le benzène froid, l'alcool et l'éther, même chaud, l'autre beaucoup plus soluble fusible à 128–129°. Pour en retirer les oximes, on étend la solution alcoolique du dérivé benzoylé avec de l'eau, on décompose par du bicarbonate de potassium, on essore, lave et fait cristalliser. L'oxime du dérivé benzoylé fusible à 167° fond à 121°,5, l'autre fond à 102°,5. Pour régénérer les cétones,on distille l'oxime avec de l'acide chlorhydrique à 20 $^0/_0$. L'oxime fusible à 121°,5 donne une cétone bouillant à 192° C. sous 760 millimètres de pression; sa densité à 0° est 0,9866, elle fond à 12°. Elle est soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques, elle a une saveur de kirsch. L'oxime fusible à 102° fournit une cétone bouillant à 192°, à odeur semblable à celle de la précédente; sa densité à 0° est 0,9539, elle est incristallisable. L'huile lourde qui a servi de matière première en contient 16 $^0/_0$. Les cétones qu'elle renferme, outre les précédentes, sont nombreuses et paraissent appartenir aux tétrahydrures benzéniques.

— Sur la neutralisation de l'acide glycéro-phosphorique par les alcalis, en présence de l'hélianthine A et de la phénolphtaléine. Note de MM. Imbert et Astruc.

1° Par simple acidimétrie, on peut doser l'acide glycéro-phosphorique.Le radical (CH^2OH) de la glycérine a seulement fait disparaître la fonction alcoolique de l'acide phosphorique, puisque les deux autres oxhydryles agissent sur les matières colorantes comme l'acide phosphorique.

— Chaleur de neutralisation de l'acide glycéro-phosphorique. Note de MM. Imbert et Belugou.

La détermination de la chaleur de neutralisation de l'acide glycéro-phosphorique confirme les résultats de la note précédente.

— Nouveaux documents relatifs au rachitisme. Note de M. Œchsner de Coninck.

Sur cent rachitiques, vingt-huit ont éliminé par les urines une proportion considérable de chaux.

— Sur l'espèce en botanique. Note de M. Parmentier.

— Sur le polymorphisme des rameaux dans les inflorescences. Note de M. Ricome.

— Sur la géologie des Iles De Metelin,ou Lesbos,et de Lemnos dans la mer Egée. Note de M. de Launay.

— Sur l'appareil générateur des leucocytes, observé dans le péritoine. Note de M. Andeer.

— La cholestérine et les sels biliaires, vaccins chimiques du venin de vipère. Note de M. Phisalix.

— Les Entozoaires de l'homme en Normandie. Note de M. Spalikowski.

— M. Gaudet adresse une Note sur certaines oxydations produites au moyen de la pile à gaz.

— M. Mirinny adresse un « Deuxième Mémoire sur la résolution de l'équation générale du cinquième degré ».

— M. Cavin adresse une Note relative à la prévision des phénomènes météorologiques.

Séance du 20 décembre. — M. le Secrétaire perpétuel fait part à l'Académie de la mort de M. Brioschi, correspondant pour la section de Géométrie, décédé à Milan, le 13 décembre.

— Observations relatives aux cercueils de Voltaire et de Rousseau au Panthéon, ouverts le 18 décembre 1897. Note de M. Berthelot.

Tout ce qu'on peut conclure de cette Note, c'est que les cercueils en plomb conservent mieux les cadavres que les cercueils en bois. Nous nous en doutions.

— Détermination des coordonnées absolues des étoiles ainsi que de la latitude, à l'aide des instruments méridiens. Méthode générale pour les solutions de ces divers problèmes. Note de M. Lœvy.

— Sur les périodes des intégrales doubles de fonctions algébriques. Note de M. E. Picard.

— Comparaison du pouvoir thermogène ou dynamogène des éléments simples avec leur pouvoir nutritif. Un écart considérable existe entre les poids iso-énergiques et les poids iso-trophiques du sucre et de la graisse. C'est avec les poids iso-glycogénitiques que les poids iso-trophiques tendent à s'identifier. Note de M. Chauveau.

— M. Tommasi adresse une Note sur l'équilibre chimique dans l'électrolyse.

— M. Binet-Sanglé soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre « Tératologie, Théorie nouvelle de la monstruosité et de l'inversion ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le Tome II (2e partie) de la Minéralogie de la France et de ses colonies, par M. Lacroix.

— Sur le cas du problème des trois corps (et des n corps), où des corps se choquent au bout d'un temps fini. Note de M. Painlevé.

— Sur un mode particulier d'observations circumzénithales. Note de M. Rouget.

— Sur un réseau conjugué particulier de certaines surfaces dérivées des surfaces de second ordre. Note de M. Mangeot.

— Sur les séries de Taylor. Note de M. Fabry.

— Sur les transformations isothermes et adiabatiques des gaz réels; détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques. Note de M. Leduc.

— Sur un appareil permettant de séparer des radiations simples très voisines. Note de M. Hamy.

— Ebullioscopie de quelques sels en solution éthérée. Note de M. Lespieau.

Si un corps de poids moléculaire M réagit sur le dissolvant, l'éther, par exemple, les méthodes de M. Raoult donneront à la limite non pas le nombre M, mais celui correspondant à la combinaison. Il y a donc là une cause d'erreur dont on n'a pas assez tenu compte ; en outre, les résultats consignés dans cette note montrent que l'on ne peut déduire d'une seule mesure le poids moléculaire d'un sel dissous dans l'éther. Les nombres trouvés varient, en effet, très rapidement avec la concentration ; aussi doit-on chercher la limite vers laquelle ils tendent quand la dilution augmente indéfiniment.

— Sur le cérium. Note de M. Boudouard.

Réponse aux critiques formulées par MM. Wyrouboff et Verneuil à propos des nombres donnés par M. Boudouard pour le poids moléculaire de cérium. L'auteur fait remarquer que s'il y a des erreurs dans ses déterminations il en existe du même ordre de grandeur dans celles de ses contradicteurs.

— Sur la durée du pouvoir phosphorescent du sulfure de strontium. Note de M. Rodriguez Mourelo.

Il résulte de cette note que la phosphorescence du sulfure de strontium varie avec son mode de préparation, que l'insolation n'est pas nécessaire pour la déterminer, que l'action du soleil augmente l'excitabilité du sulfure et diminue le temps d'exposition à la lumière diffuse.

— Dosage volumétrique de l'antimoine. Note de M. Causse.

Ce procédé de dosage est basé sur la réduction de l'acide iodique par l'acide antimonieux.

$$5Sb^2O^3 + 2IO^5 = 5Sb^2O^5 + 2I^2.$$

508 parties d'iode correspondent à 1 460 parties de Sb^2O^5.

On introduit dans un ballon de 0,50 à 0,60 gr. d'oxyde d'antimoine, on ajoute 20 à 25 centimètres cubes de solution d'acide iodique (50 grammes d'acide dans 250 centimètres cubes d'eau), on adapte un tube à boules et l'on verse dans le tube condenseur 10 centimètres cubes de solution de KI au cinquième, on maintient à l'ébullition jusqu'à décoloration de la liqueur et jusqu'à ce que l'iode dégagé ait été condensé dans le tube. On détache ensuite ce dernier, et l'on additionne de 100 centimètres cubes d'eau distillée et 3 centimètres cubes d'empois d'amidon, puis on dose à la manière ordinaire par l'hyposulfite de soude. Du dosage de l'iode il est facile de déduire le poids de l'antimoine analysé.

— Différence entre les substitutions nitrosées liées au carbone et à l'azote. Note de MM. Matignon et Deligny.

Tandis que la chaleur de combustion varie de 15 calories quand on introduit le groupe AzO dans une molécule avec liaison au carbone, elle varie d'environ 9,0 cal. quand cette substitution est liée à l'azote. La migration facile du groupe AzO de l'atome d'azote à l'atome de carbone s'explique ainsi aisément.

La variation a lieu dans le même sens pour toutes ces substitutions et dans le même sens que le poids atomique de l'élément qui sert de liaison. Le poids atomique est le facteur important de la variation.

— Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire. Note de M. L. Simon.

Si, à une solution étendue d'aldéhyde, on ajoute quelques gouttes de triméthylamine aqueuse, puis quelques gouttes d'une solution étendue à peine colorée de nitroprussiate, il se développe une belle coloration bleue qui ne s'est produite jusqu'à présent qu'avec l'aldéhyde éthylique. Cette coloration est détruite par l'ammoniaque. L'acide acétique la fait aussi disparaître après avoir produit dans les solutions concentrées un virage vers le violet.

— Action de la pipéridine sur les éthers carboniques des phénols ; formation d'uréthanes aromatiques. Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

La pipéridine, contrairement aux amines primaires aromatiques, ne donne pas, en réagissant sur les carbonates des phénols, des urées symétriques, mais des uréthanes :

$$C^5H^{11}Az + CO\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OR\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup AzC^5H^{10} \\ \diagdown OR\end{matrix} + ROH$$

R désignant un radical aromatique. La réaction a lieu instantanément avec un grand dégagement de chaleur. Pour obtenir l'uréthane phénylique de la pipéridine, on mélange 2 molécules de base avec 1 molécule d'éther carbonique. Le corps obtenu est en tables volumineuses fondant à 80°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène. Le carbonate de gaiacol donne une uréthane fusible à 44° ; le β-naphtol, une uréthane fusible à 107°. L'acide sulfurique concentré décompose ces uréthanes en donnant le sulfo du phénol correspondant et du sulfate de pipéridine.

— Sur deux Lépidoptères nuisibles à la canne à sucre aux îles Mascareignes. Note de M. Bordage.

— Sur la valeur nucléaire du corps central des bactériacées. Note de MM. Kunstler et Busquet.
— Sur le tissu criblé extra-libérien et le tissu vasculaire extra-ligneux. Note de M. Perrot.
— Sur la pourriture de la pomme de terre. Note de M. Roze.
— Composition des pailles de blé, d'avoine et de seigle. Note de M. Balland.
L'analyse chimique ne permet pas d'établir de différence entre les pailles de blé, d'avoine et de seigle. Les résultats trouvés sont les suivants :

	Minimum pour 100	Maximum pour 100
Eau	9,20	14,50
Matières azotées	1,01	3,32
» grasses.	0,92	1,60
» extractives et cellulose saccharifiable. . .	39,43	48,04
Cellulose résistante	32,90	39,15
Cendres	2,86	6,94
Acidité.	0,044	0,118

La valeur alimentaire de la paille récoltée dans les conditions ordinaires, après entière maturité du grain, est étroitement liée à la grosseur des épis, au développement des feuilles et à la longueur des tiges, ainsi qu'aux nœuds qu'elles portent, comme le démontrent les analyses faites sur différents échantillons de paille. Il en résulte que les pailles courtes et feuillues doivent être utilisées de préférence pour la nourriture des chevaux, et que les pailles longues doivent être réservées pour leur litière.

— Sur la pésence de couches à *Planorbis pseudo ammonius* et à *Bulimus Hopei* dans les environs de Sabarrat et de Mirepoix (Ariège). Note de M. G. Vasseur.

— Influence du sous-nitrate de bismuth sur le durcissement du cidre. Note de MM. Dufour et Daniel.

1° Le sous-nitrate de bismuth diminue l'acidité du cidre ;

2° La présence du sous-nitrate de bismuth retarde le durcissement ;

3° L'acidité augmente d'autant plus lentement que la dose de bismuth est plus forte. Cependant, 10 grammes par hectolitre semblent suffire. (Il s'agirait de savoir s'il n'y a pas d'inconvénient à additionner le cidre de sous-nitrate de bismuth, car les recherches de Dragendorff et Bonis ont démontré que le bismuth était susceptible de donner avec certains acides organiques des sels analogues aux émétiques, sels qui sont très toxiques. La présence de l'acide malique dans les pommes ne serait-elle pas incompatible avec l'emploi du sous-nitrate de bismuth dans le cas indiqué ?).

— Sur le dosage de l'acidité urinaire. Note de M. H. Joulie.

Pour doser l'acidité urinaire, l'auteur indique l'emploi du sucrate de chaux qui n'exige pas la présence d'un indicateur coloré, parce qu'au moment où la saturation est complète il se produit un précipité de phosphate tribasique de chaux.

Le sucrate de chaux se prépare avec :

Chaux pure caustique en poudre	10 grammes
Sucre	20 »
Eau distillée pure	1 litre

Laisser en contact 24 heures en agitant fréquemment, filtrer et doser par l'alcalimétrie. Quand on a, au moyen de ce réactif, évalué l'acidité de l'urine, on rapporte cette dernière à la matière sèche de l'urine, et comme cette dernière est proportionnelle à l'excès de la densité de l'urine sur la densité de l'eau, il suffira de multiplier l'acidité trouvée par la fraction 100/D — 1000 dans laquelle D est la densité de l'urine.

— Sur la fermentation cellulosique. Note de M. Omelianski.

Les produits qui prennent naissance par l'action du ferment cellulosique sur la cellulose, sont constitués par des acides gras (70 %) et des gaz (30 %). Dans ces derniers, on ne constate pas la présence du formène, mais surtout de l'acide carbonique et d'un peu d'hydrogène. La production de formène, qui a toujours été constatée dans les gaz provenant de la fermentation de la cellulose, serait due à un autre microbe que celui étudié dans cette note.

— Atrophie musculaire expérimentale par intoxication pyocyanique. Note de MM. Charrin et Claude.

Un lapin a reçu journellement 28 centimètres cubes de toxine (?) pyocyanique et cela pendant deux mois. Au bout de ce temps l'animal présentait des phénomènes d'intoxication caractérisés par des troubles paralytiques et trophiques. De cette expérience *unique*, les auteurs déduisent immédiatement des considérations générales qui leur servent à démontrer que les toxines, entre autres la pyocyanine, peut produire des lésions profondes. On a, pendant soixante jours, inoculé à un lapin 28 centimètres cubes de toxine, soit, en tout, 1 680 centimètres cubes. Nous ne connaissons pas le poids du lapin ; admettons qu'il était d'une espèce moyenne, même un peu grosse, et qu'il pesait 5 kilogrammes. Or, si l'on évalue la quantité de sang à environ 1/13 du poids (un homme de 65 kilogrammes ayant environ 5 litres de sang), le lapin avait 384, soit en chiffres ronds 400 centimètres cubes de sang. En injectant 28 centimètres cubes de toxine, on introduisait dans le sang 1/14,28 de son volume de liqueur toxique, ce qui représenterait, pour un homme, 350 centimètres cubes, et cela répété pendant deux mois. Nous pensons que la dose est un peu forte, bien que nous ne sachions pas qu'elle était la proportion exacte de toxine pure contenue dans la liqueur d'injection. Quoi qu'il en soit, il est à supposer que de simples injections d'eau auraient pu produire les mêmes résultats.

— De la sclérose tuberculeuse du pancréas. Note de M. P. Carnot.

Séance du 27 décembre. — Notice sur Brioschi, par M. Hermite.

Les travaux de Brioschi embrassent toutes les branches de la science : mathématiques, physique, mécanique, algèbre, géométrie, etc. Il fut le collaborateur de Sylvester et Cayley. Ses nombreuses occupations, car il avait en Italie une situation des plus considérables, ne l'empêchèrent pas de s'adonner à des recherches continuelles sur les mathématiques. Il laisse de nombreux et importants travaux, surtout sur les questions les plus ardues de l'analyse mathématique.

— Méthode spéciale pour la détermination absolue des déclinaisons et de la latitude. Note de M. Lœvy.

— Sur le vert phtalique. Constitution. Note de MM. Haller et Guyot.

Le vert phtalique présente avec le vert malachite des analogies évidentes, même au point de vue colorant : de plus, ce composé donne un chloroplatinate renfermant 25 p. 100 de platine· Si l'on fait du vert phtalique un chlorhydrate d'hexaméthyldiamidodiphénylanthrone, on ne peut expliquer la teneur en platine du chloroplatinate. En outre, le tétrachlorure de phtalyle possédant un schéma dissymétrique, peut être considéré comme du phénylchloroforme orthosubstitué par COCl. Comme, de plus, le vert malachite se forme par l'action du phénylchloroforme sur la diméthylaniline, il résulte que l'analogie du vert phtalique avec le vert malachite est encore plus frappante. On peut donc considérer ce vert comme un vert malachite substitué en ortho par $COC^6H^4Az(CH^3)^2$.

— M. Darboux fait hommage à l'Académie du tome I de ses « Leçons sur les coordonnées curvilignes et les systèmes orthogonaux ».

— M. Maquenne est présenté en première ligne, et M. André en seconde ligne, comme candidat à la chaire de physique végétale vacante au Muséum d'histoire naturelle.

— M. Pimpard adresse une note relative à un cadran solaire indiquant l'heure moyenne.

— M. Soret adresse une note relative à un nouveau pédalier.

— MM. Clottes et Saut adressent une notre relative à une « Nouvelle mesure chapelière basée sur le système métrique ».

— M. Merlateau adresse une note relative à une marmite pour la cuisson des aliments.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, deux brochures de MM. Burot et Legrand, intitulées « Troupes coloniales : statistique de la mortalité » et « Maladies du soldat aux pays chauds ».

— Observation de l'essaim der Orionides des 12-14 décembre 1897, à Athènes. Note de M. Eginitis.

— Sur les surfaces applicables sur une surface de révolution. Note de M. Pellet.

— Sur un ergographe à ressort. Note de MM. Binet et Vaschilde.

— Conductibilité des radioconducteurs ou conductibilité électrique discontinue. Assimilation à la conductibilité nerveuse. Note de M. Branly.

— Propriétés magnétiques des aciers trempés. Note de Mme Sklodowska Curie.

Dans ces expériences, on a déterminé l'intensité d'aimantation rémanente maximum au centre d'un barreau d'acier, et le champ coercitif du barreau. Le barreau ayant été aimanté à saturation, le champ coercitif du barreau est le champ uniforme dans lequel il faut le placer pour que l'intensité d'aimantation devienne nulle au centre. Le champ coercitif du barreau diffère à peine du champ coercitif vrai de l'acier, c'est-à-dire du champ pour lequel l'intensité d'aimantation est nulle dans la courbe normale d'aimantation cyclique à circuit magnétique fermé. L'expérience démontre que le champ coercitif croît avec le pourcentage de carbone jusqu'à un pourcentage voisin de 1,2 et décroît ensuite pour des pourcentages plus élevés. L'intensité d'aimantation rémanente à circuit fermé croît d'abord avec le pourcentage de carbone, atteint un maximum pour un pourcentage de 0,5 environ et décroît ensuite pour des pourcentages plus élevés. L'intensité d'aimantation induite maximum décroît constamment quand le pourcentage augmente ; enfin, l'hystérésis croît d'abord avec le pourcentage de carbone et passerait vraisemblablement par un maximum pour un pourcentage supérieur à 1.

L'examen des résultats obtenus avec les aciers supérieurs montre que l'introduction des divers métaux ne modifie pas beaucoup, en général, l'intensité rémanente à circuit magnétique fermé ; elle diminue l'intensité induite maximum, elle augmente le champ coercitif et l'hystérésis. C'est l'augmentation du champ coercitif qui rend les aciers spéciaux propres à faire de bons aimants permanents La présence de petites quantités de bore, de silicium, de manganèse, ne semble pas avoir une influence notable.

Le nickel, le chrome, le cuivre en petites proportions (moins de 4 °/₀) améliorent les qualités magnétiques des aciers à aimants. Il est à remarquer que les métaux dont l'influence est relativement faible (nickel, chrome) font surtout sentir leur influence dans les aciers peu carburés, tandis que les éléments plus actifs améliorent les aciers à haut pourcentage de carbone ; la présence de molybdène et de tungstène donne même des qualités magnétiques remarquables à des aciers qui ont une très forte proportion de carbone (1,7 à 2 °/₀). Les aciers contenant ces deux métaux sont les meilleurs aciers à aimants.

— Sur la polarisation de la lumière émise par une flamme au sodium placée dans un champ magnétique. Note de M. Cotton.

— Sur la préparation des alliages de glucinium. Alliage de glucinium et de cuivre. Note de M. Lebeau.

On chauffe au four électrique de la glucine, de l'oxyde de cuivre et du charbon ; on obtient ainsi des alliages contenant de 5 à 10 °/₀ de glucinium. Le n° 6 du *Chemiker Zeitung* de 1898 renferme une réclamation de priorité contre M. Lebeau au sujet du glucinium.

— Sur les impuretés de l'aluminium et de ses alliages. Note de M. Defacqz.

Cette note a pour but d'établir que l'attaque de l'aluminium par les acides étendus ne peut être utilisée comme méthode d'essai, c'est-à-dire de démontrer que le procédé indiqué par M. Balland est défectueux. M. Moissan avait déjà publié une note à ce sujet, dans laquelle il critiquait la méthode. Il opérait sur 100 grammes d'aluminium. Nous avons, à cette époque montré pourquoi la critique de M. Moissan tombait à faux. Il n'y a rien de plus dans cette note ; donc, inutile de nous y arrêter.

Mais profitons-en pour donner des nouvelles de M. Moissan dont nous n'avions pas parlé depuis

quelque temps. La Société chimique vient de le remiser aux dernières élections de son bureau pour 1900, ne tenant pas à être représentée par lui à cette époque. Nous comprenons cela. Le président sera M. Friedel et le vice-président M. E. Grimaux. Il en est de même du Conseil municipal, qui lui a fait comprendre que la direction de l'École de physique et de chimie n'était pas faite pour lui. Et cependant il y tenait beaucoup. Alors que le regretté P. Schützenberger venait d'avoir sa *première* attaque, le blackboulé de la Société chimique faisait réunir par un compère l'Assemblée des professeurs, et celui-ci leur proposait carrément M. Moissan comme directeur intérimaire.

Cette démarche inconvenante, alors que l'on cachait la maladie de P. Schützenberger, espérant qu'il s'en relèverait, fut énergiquement repoussée par les professeurs de l'École. M. Moissan n'eut pas la direction intérimaire, et dut bientôt annoncer qu'il retirait sa candidature à la direction elle-même. Ce n'était vraiment pas la peine de se présenter, nous avons dit de quelle façon.

Le Conseil municipal ne voulut à aucun prix que le directeur de son École de physique et de chimie pût être un jour amené à s'expliquer devant les tribunaux au sujet d'une invention américaine de carbure de calcium dont il serait peut-être arrivé à s'emparer sans le *Moniteur Scientifique*.

Le procès que soutient la Société électrométallurgique de Froges va bientôt être appelé. M. Moissan, à ce moment, voudrait bien rester dans la coulisse, et se tapir dans son four.

En effet, l'avocat de la Société de Froges sera forcément appelé à se demander quel rôle joue, dans cette affaire, un professeur de l'Université qui est censé ne se livrer qu'à des travaux de science pure. Quel intérêt peut-il avoir à s'attribuer une découverte qui ne lui appartient pas ? Pourquoi, s'il est l'inventeur du carbure de calcium n'a-t-il pas pris le brevet sous son nom ? Pourquoi, s'il est l'inventeur du four Siemens à électrodes mobiles, a-t-il fait prendre le brevet sous le nom d'un autre ?

Est-ce parce qu'il avait le désir très légitime de ne pas voir mêler son nom à une affaire commerciale ? Mais on pourra mettre sous les yeux des juges que M. Moissan a pris des brevets sous son propre nom (1) :

Procédé de préparation d'alliages, par H. Moissan, à Paris (Br. allemand, M. 11258. — Br. français, 241396).

Procédé de préparation du titane fondu, par H. Moissan, à Paris (Br. allemand, M. 11595. — Br. français, 244910).

Ceux qui auront ainsi honnêtement prêté leurs noms à M. Moissan, seront alors peut-être peu flattés d'apprendre qu'il n'a fait appel à leur dévouement que pour des brevets qu'il savait pertinemment devoir donner lieu plus tard à des procès en résiliation.

— Sur un carbonate double de soude et de protoxyde de chrome. Note de M. Baugé.

Le carbonate chromeux forme, avec le carbonate sodique, un sel double, susceptible de deux états d'hydratation auxquels l'analyse attribue les formules $CO^3CrCO^3Na^2, 10H^2O$ et $CO^3CrCO^3Na^2, H^2O$.

— Sur le poids atomique du sérum. Note de MM. Wyrouboff et Verneuil.

Les auteurs maintiennent leurs assertions relativement aux nombres donnés par M. Boudouart.

— De l'emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu. Note de M. Yvon.

Il suffit d'ajouter à de l'alcool à 90° ou mieux à 95° 1/4 de son poids de carbure de calcium réduit en poudre grossière.

— Sur les diuréthanes aromatiques de pipérazine. Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

Pour obtenir ces diuréthanes, on chauffe pendant 20 heures au réfrigérant ascendant 1 molécule de pipérazine et 1 molécule de carbonate de phénol.

L'éther carbonique du phénol ordinaire donne une diuréthane cristallisée en prismes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et le benzène, même à chaud, plus soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Avec le carbonate de gaiacol, on obtient une uréthane cristallisée et fusible à 181° ; les uréthanes naphtaliques α et β sont cristallisées et fondent l'une à 190-191° et l'autre vers 220°.

— Sur l'acétylfurfurane et sa présence dans le goudron de bois. Note de M. Bouveault.

Les huiles légères de goudron de bois bouillant à 150 et 200°, ont été traitées successivement par la soude et l'acide chlorhydrique, puis soumises à la distillation dans le vide (10 millimètres). Il est passé deux portions, l'une entre 50°-60° et l'autre entre 60°-70°. Cette deuxième portion a été étudiée. Traitée par l'hydroxylamine, il s'est formé un mélange d'oxime bouillant à 105°-115° sous 10 millimètres de pression. Laissé en repos, ce mélange laisse déposer un produit cristallin fondant entre 127°-128°. C'est l'oxime de la méthylcyclopenténone de Looft. La partie restée liquide a été transformée en acétate fusible à 96°. Saponifié par la potasse alcoolique, il a donné une oxime fusible à 104° sous 10 millimètres. Décomposée par l'acide chlorhydrique, l'oxime a donné une cétone fusible à 29°,5 à odeur d'acétophénone et répondant à la formule $C^6H^6O^2$. Des deux atomes d'oxygène, l'un n'appartient ni à un carbonyle, ni à un oxhydryle, puisque l'acide acétique anhydre ne fournit que l'acétate d'oxime $C^6H^6O = AzO - CO - CH^3$; ce corps pouvait donc se rattacher au furfurane. C'est ce que la synthèse directe a démontré, car on a obtenu un corps identique en chauffant au bain-marie du pyromucate d'éthyle avec de l'acétate d'éthyle en présence du sodium. L'acétone retirée du goudron de bois est donc l'α-acétylfurfurane.

```
        O
      /   \
CH           CH — CO — CH³
 ||          |
CH ———————— CH
```

— Sur la façon dont se comporte à la distillation un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique. Note de M. André.

Si l'on distille un mélange de pyridine et d'acide propionique, on obtient, après six fractionnements un liquide bouillant à 150-151° C. (H = 760 millimètres), présentant la composition $2C^3H^6O^2 + C^5H^5Az$. Le produit soumis à la distillation était constitué par 1 molécule de pyridine et 1 molécule d'acide pro-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1895, pp. 129, 151, 241 (brevets).

pionique. Avec l'acide acétique, on obtient une liqueur bouillant à 139-140°. Quelles que soient les proportions d'acide par rapport à la pyridine, cette liqueur répondait à la composition $3(C^2H^4O^2) + 2C^5H^5Az$. Avec l'acide formique, au début, il passe de la pyridine pure, enfin un produit répondant à la composition $5CH^2O^2 + 2C^5H^5Az$. Sous pression réduite, les trois mélanges donnent un liquide distillé présentant la même composition que celui qui a distillé sous la pression de 760 millimètres.

— Sur les minéraux cristallisés formés sous l'influence d'agents volatils, aux dépens des andésites de l'île de Théra (Santorin). Note de M. Lacroix.

— Théorie de l'instinct d'orientation des animaux. Note de M. Reynaud.

L'instinct d'orientation lointaine est cette faculté que possèdent les animaux de reprendre contrepied d'un chemin déjà parcouru.

— Sur l'appareil générateur des leucocytes dans le péritoine. Note de M. Andeer.

— M. Delauney adresse une Note définitive sur les lois des distances planétaires.

— M. Zwenger adresse une Note intitulée « Les dépressions atmosphériques en octobre 1897, la période solaire et les passages des essaims périodiques des étoiles filantes ».

— M. Potu adresse une Note sur l'électricité naturelle.

Séance du 3 janvier 1898. — État de l'Académie des sciences au 1er janvier 1898.

Sciences mathématiques. — 1re *Section. Géométrie.* — MM. Hermite, Jordan, Darboux, Poincaré, Picard, Appell. — 2e *Section. Mécanique.* — MM. Lévy, Boussinesq, Deprez, Sarrau, Léauté, Sébert. — 3e *Section. Astronomie.* — MM. Faye, Janssen, Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau. — 4e *Section. Géographie et navigation.* — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, De Bussy, Bassot, Guyou, Hatt. — 5e *Section. Physique générale.* — MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle.

Sciences physiques. — 6e *Section. Chimie.* — MM. Friedel, Troost, Gautier, Moissan, Grimaux, Ditte. — 7e *Section. Minéralogie.* — MM. Fouqué, Gaudry, Hautefeuille, Bertrand (Marcel), Lévy (Michel), de Lapparent. — 8e *Section. Botanique.* — MM. Naudin, Chatin, Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier. — 9e *Section. Économie rurale.* — MM. Schlœsing, Chauveau, Déhérain, Duclaux, Girard (Aimé), Muntz. — 10e *Section. Anatomie et zoologie.* — MM. Blanchard (Émile), de Lacaze-Duthiers, Milne-Edwards, Ranvier, Perrier, Filhol. — 11e *Section. Médecine et chirurgie.* — MM. Marey, Bouchard, Guyon, Potain, d'Arsonval, Lannelongue.

Secrétaires perpétuels. — M. Bertrand (Joseph) pour les sciences mathématiques ; M. Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. Damour, de Freycinet, Haton de la Goupillière, de Jonquières, Cailletet, Bischoffsheim, Laussédat, Carnot, Rouché.

Associés étrangers. — Lord Kelvin (sir William Thomson) à Glasgow. Bunsen à Heidelberg. Lister à Londres, Nordenskiold, Frankland à Londres. Newcomb à Washington. Virchow à Berlin.

Correspondants. — Sciences mathématiques. — *Géométrie* (6). MM. Salmon à Dublin, Sophus Lie à Leipsig, Fuchs à Berlin, Schwartz à Grünewald, Klein à Gœttingen. N... *Mécanique* (6). — MM. Belthami à Rome, Sire à Besançon, Considère à Quimper, Amsler à Schaffhouse, Vallier à Lorient, Riggenbach à Olten (Suisse). *Astronomie* (16). — MM. Struve à Poulkova, Lockyer à Londres, Huggins à Londres, Stéphan à Marseille, Hall à Washington, Auwers à Berlin, Langley à Washington, Rayet à Bordeaux, Perrotin à Nice, Backlund à Poulkova, Gill au Cap de Bonne Espérance, Van de Sande Bakhuyzen à Leyde, Christie à Greenwich, Souillart à Lille. N... *Géographie et navigation* (8). — MM. Richards (vice-amiral) à Londres, David (abbé) missionnaire en Chine, Teffé (de) à Rio-de-Janeiro, Serpa Pinto (da Rocha de) à Lisbonne, Grimaldi, prince souverain de Monaco, Tillo (de) à Saint-Pétersbourg, Nansen à Bergen (Norwège). N... *Physique générale* (9). — MM. Stokes à Cambridge, Crova à Montpellier, Rayleigh (baron) à Essex, Amagat à Bourg, Raoult à Grenoble. Rowland à Baltimore, Wiedemann à Leipzig, Bichat à Nancy, Blondlot à Nancy. *Sciences physiques.* — *Chimie* (9). — MM. Williamson à Londres, Lecoq de Boisbaudran à Cognac, Reboul à Marseille, Bæyer (de) à Munich, Haller à Nancy, Roscoe à Londres, Cannizzaro à Rome, Ramsay à Londres. N... *Minéralogie* (8). — MM. Hall à Albany, Gosselet à Lille, Suess. à Vienne, Pomel à Alger, Geikie à Londres, Richthofen (von) à Berlin, Matheron à Marseille. N... *Botanique* (10). — MM. Hooker à Kew près Londres Clos à Toulouse, Sirodot à Rennes, Grand-Eury à Saint-Étienne, Agardh à Lund, Millardet à Bordeaux, Masters à Londres, Treub à Buitenzorg près Batavia (Java), Cohn à Breslau. N... *Économie rurale* (10). — MM. Morès à Montpellier, Lawes à Rothamsted, Saint-Albans-station (Herfortshire), Demontzey à Aix, Gibbert à Rothamsted, Lechartier à Rennes, Houzeau à Rouen, Arloing à Lyon, Pagnoul à Arras, Gayon à Bordeaux. N... *Anatomie et zoologie* (10). — MM. Agassiz à Cambridge (États-Unis), Fabre à Sérignan (Vaucluse), Marion à Marseille, Kowalewski à Saint-Pétersbourg, Flower à Londres, Sabatier à Montpellier, Retzius à Stockholm, Bergh à Copenhague. N... N... *Médecine et chirurgie* (8). — MM. Ollier à Lyon, Paget à Londres, Lépine à Lyon, Herrgott à Nancy, Laveran à Nantes, Engelmann à Utrecht. N... N.

M. Van Tieghem est nommé vice-président pour l'année 1898 par quarante et un suffrages contre douze attribués à M. Friedel et deux à M. Milne-Edwards.

MM. Darboux et Bonnet sont nommés membres de la Commission administrative.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1897. — *Section de géographie et navigation.* — M. d'Abbadie. *Section de chimie.* — M. Schützenberger. — *Section de minéralogie.* — M. Des Cloizeaux.

Associé étranger décédé. — M. Weierstrass.

Membres élus. — *Section de mécanique.* — M. Sébert. *Section d'astronomie.* — M. Radau. *Section de géographie et navigation.* — M. Hatt. *Section de physique générale.* — M. Violle. *Section de chimie.* — M. Ditte. *Section de minéralogie.* — M. de Lapparent.

Associés étrangers élus. — M. Virchow.

Membres correspondants décédés depuis le 1er janvier 1897. — *Section de géométrie.* — MM. Sylvester et Brioschi. *Section d'anatomie.* — Schiaparelli. *Section de géographie et navigation.* — M. Manen. *Sec-*

tion d'anatomie et zoologie. — M. Steenstrup à Copenhague. *Section de médecine et chirurgie.* — M. Tholozan.

Correspondants élus. — Section de géométrie.— M. Klein. *Section d'astronomie.*— M. Souillart. *Section d'Économie rurale.* — M. Gayon.

. *Correspondants à remplacer.* — MM. Brioschi, Schiaparelli, Gould, Kekulé (chimie), Prestwich (minéralogie), le baron de Mueller (botanique) le marquis de Menabrea (économie rurale), Löven (anatomie et zoologie), Steenstrup, Virchow (médecine et chirurgie), Tholozan.

— Méthode générale pour la détermination des étoiles fondamentales et de la latitude. Note de M. Lœwy.

Influence histogénétique d'une forme antérieure, à propos de la régénération de la membrane de Descemet. Note de M. Ranvier.

— M. Le Chatelier est proposé en première ligne et M. Joannis en seconde ligne pour la chaire de chimie minérale vacante au Collège de France.

— M. Mattei adresse une « démonstration du postulatum d'Euclide ».

— M. Leroux adresse un Mémoire « sur l'influence de la hauteur d'une colonne de liquide sucré, pendant sa fermentation ».

— M. Pesce prie l'Académie de renvoyer son ouvrage sur la navigation sous-marine à l'examen de l'une des Commissions de prix.

— Sur la détermination des premiers termes de flexion d'un instrument méridien. Application au cercle du jardin de l'Observatoire de Paris. Note de MM. Ebert et Perchot.

— Sur la représentation conforme d'une surface sur une autre. Note de M. Souslow.

— Sur la vitesse de propagation d'un mouvement dans un milieu de repos. Note de M. Vieille.

— Sur une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle. Note de MM. Perot et Fabry.

— Sur le mécanisme de la décharge des conducteurs frappés par les rayons X. Note de M. Sagnac.

— Sur un procédé simple de transformation directe en clichés photographiques des clichés topographiques et autres objets de faible relief plan. Note de M. A. Guebhard.

Au cours de recherches antérieures, l'auteur avait démontré que, par l'apposition d'objets à peu près quelconques sur la gélatine d'une plaque sensible légèrement voilée, dans un bain révélateur abandonné au repos sous faible épaisseur, on peut donner naissance à presque toutes les apparences que certains observateurs avaient prises, autour de l'empreinte du doigt humain, pour des photographies d'*effluves de fluide vital.* L'auteur a été frappé accessoirement de ce fait, qu'une pièce de monnaie, dans ces conditions, donne une image parfaitement modelée de son relief.

L'explication semblait, de prime abord, assez simple. Le révélateur, immobilisé dans un espace confiné, devait, en si faible couche, agir proportionnellement à son épaisseur sur les molécules sous-jacentes de gélatino-bromure d'argent. Et c'est bien, en effet, ce qui se passe dans les gravures en creux dont tous les traits se reproduisent avec une intensité proportionnelle à leur profondeur et donnent, sur la plaque, un *positif* noir.

L'inverse passe se dans un cliché typographique en relief, qu'il suffit d'appliquer sur la gélatine pour en obtenir un *négatif* très net, qui, à son tour, fournira des épreuves photographiques positives du dessin.

Depuis quelques temps, on a prétendu avoir photographié des *effluves de fluide vital* qui apparaissaient sur les photographies sous forme de houpettes ou autres effets de ce genre. Or, les recherches de M. Guebhard montrent que ces houpettes seraient dues à l'action du révélateur sur le cliché par suite d'une action capillaire qui se produirait d'une façon dissymétrique entre les clichés et le liquide révélateur.

— Sur les éthers isocyaniques et la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide. Note de M. Lemoult.

La chaleur de formation de l'isocyanate de méthyle sous pression constante est égale à + 22,8 cal., celle de l'isocyanate éthylique est de + 31 cal. Si l'on compare la chaleur de formation d'une molécule d'isocyanate de méthyle à celle d'un tiers de molécule du produit polymérisé, on trouve 34 calories (avec l'isocyanure d'éthyle on trouve 34,9) qui représente la transformation de l'acide cyanique en acide cyanurique). La chaleur de formation de ce dernier étant 55,4 cal. en retranchant le chiffre moyen 34,8, on a 20,65 cal. pour celle de l'acide cyanique. Or, l'acide cyanique est considéré comme un carbimide dont l'hdrogène est fixé à l'azote. S'il en est ainsi, la chaleur de combustion de l'acide cyanique doit différer de 161,3 cal. de celle de l'isocyanate de méthyle qui est égale à 269,3 sous pression constante. De là, on déduit la chaleur de formation qui est égale à 20,8 cal., valeur qui se rapproche assez de la précédente (20,65 cal).

— Sur une nouvelle cétone cyclique, la méthylcyclohexénone II. Note de M. Béhal.

Parmi les cétones isolées des huiles de goudrons de bois par la méthode qu'a indiquée M. Béhal, l'auteur en a trouvé une répondant à $C^7H^{10}O$ déjà mentionnée dans sa précédente note à ce sujet. Cette cétone ne se combine pas au bisulfite ; elle possède l'odeur du camphre. Oxydée par le permanganate, elle donne de l'acide acétique et de l'acide lévulique ; elle donne, en outre, par le zinc et l'acide chlorhydrique, la coloration caractéristique de l'heptine de la perséite. Il résulte de là que les formules de l'heptine (méthylcyclohexène) et de la cétone en question présentent une grande analogie ; cependant il est à remarquer que l'heptine donne, sous l'influence de l'acide sulfurique à froid, du méthylcyclohexane, tandis que la nouvelle cétone n'est pas attaquée par l'acide sulfurique concentré à 150°.

— Préliminaire sur l'origine des capsules surrénales des poissons lophobranches. Note de M. Huot.

— Sur l'origine des bulbes sétigères et des néphridies chez les Annélides. Note de M. Michel.

— M. Tarry adresse une série de cartes relatives à la tempête du mois de décembre dernier, en Europe.

— M. Marhem adresse une Note relative à un système d'éclairage électrique latéral, en vue de prévenir les accidents sur les voies ferrées.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 8 décembre 1897

M. le secrétaire donne lecture du rapport à l'appui de la demande de prix à décerner à M. Horace Kœchlin, élaboré par la commission nommée à ce sujet dans la dernière séance. Le comité en approuve les termes et en demande l'impression au Bulletin,

M. Alb. Scheurer présente un aperçu historique sur le blanchiment du coton et sur les origines du blanchiment au sel de soude, et démontre, par l'analyse chronologique des diverses phases du blanchiment du coton, que la création du procédé au sel de soude est due principalement à M. Scheurer-Rott et constitue le fait le plus considérable qui se soit produit dans l'industrie du blanchiment, parce qu'avant son apparition on ne savait pas blanchir, et qu'il marque la date précise de la première intervention de la science dans la nature et la succession des opérations.— Le comité demande l'impression de ce mémoire au Bulletin.

M Alb. Scheurer lit un travail qu'il a fait en collaboration avec M. Brylinski, sur le blanchiment des tissus de coton en quatre heures, à la température de 140°, sans circulation. — L'impression de cette étude est demandée par le comité.

M. le secrétaire donne lecture d'une analyse faite par M. Brylinski de la méthode de dosage d'indigo proposée par M. J. Brandt. Le dosage de l'indigo par extraction à l'aniline est entaché de deux causes d'erreur notables agissant sans compensation en sens inverse : destruction partielle de l'indigo extrait au sein de l'aniline bouillante, due à la température élevée de ce liquide, et impossibilité d'éliminer l'aniline interposée dans les cristaux d'indigo par lavage à l'acide, l'eau et l'alcool. Partant de ces faits, l'auteur propose de doser l'indigo par extraction à l'acide acétique cristallisé bouillant. Les résultats de différents dosages et vérifications, faits d'après cette méthode, sont absolument concluants et démontrent la parfaite exactitude que donne ce procédé. — Le comité demande l'impression de ce travail au Bulletin.

M. F.-A. Bernhardt, de Zittau, demande l'appui de la Société industrielle, dans une attaque en nullité du brevet allemand n° 85368, de Robert Deissler, à Treptow-Berlin, concernant le gaufrage mécanique de tissus de coton, procédé destiné à leur donner l'aspect de la soie. — Le comité, après avoir pris connaissance des pièces, renvoie la question à l'étude de M. Jaquet.

M. Grandmougin lit une note d'addition de MM. Bloch et Zeilder, de Guntramsdorf, au procédé d'enlevage paranitraniline et blanc sur indigo. Cette note sera jointe au mémoire renvoyé dans la dernière séance à l'examen de M. Grandmougin.

M. Romann décrit une réserve au tannin sous couleur azoïque. On imprime, pour le blanc, une couleur au tannin renfermant environ 250 grammes par litre; pour les enluminages, on l'additionne de colorants basiques, vaporise une heure, plaque à l'envers en β-naphtol alcalin, passe en bain de diazo pour développer le rouge, lave, savonne et chlore, si c'est nécessaire. Ces mêmes couleurs réservent aussi le noir d'aniline plaqué à l'envers, il convient toutefois, dans ce cas de les additionner de 60 grammes de sulfocyanate de potassium. Quoique moins expéditive que les procédés connus jusqu'à ce jour cette fabrication a l'avantage de donner des couleurs d'enluminage solides. — Le comité demande l'impression de ce travail, accompagné d'échantillons, au Bulletin.

M. Freyss lit une lettre de M. le Dr Hepp, qui, à l'appui de pièces justificatives, déclare que la priorité de la constatation de l'action antipyrétique de l'acétanilide revient à MM. Cahn et Hepp.

Séance extraordinaire

M. Albert Scheurer prononce les paroles suivantes :

Notre collègue, Horace Kœchlin, est mort le 16 janvier. Je remplis, en vous annonçant cette nouvelle, le plus cruel des devoirs.

Personne ne saurait douter de l'émotion profonde que cet événement provoque dans nos cœurs.

Atteint d'un mal qui ne pardonne pas et qui ne lui a épargné ni les douleurs physiques ni les souffrances morales, il s'est éteint, laissant sa famille dans la désolation.

Qu'elle nous permette, à nous qui avons été ses collègues et ses amis, à nous qui, plus que personne, peut-être, avons été à même d'apprécier ses brillantes qualités de chercheur, son talent d'observation si remarquable et ses merveilleuses aptitudes créatrices, de lui adresser l'hommage de nos profonds regrets et des sentiments de deuil qu'éveille en nous son inoubliable souvenir.

Le *Moniteur Scientifique*, dont M. Horace Kœchlin était un des plus anciens abonnés, ne peut que se joindre au deuil de la Société industrielle de Mulhouse. Que la famille de M. Horace Kœchlin reçoive l'expression de notre sincère condoléance.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIIe — Ire PARTIE

Livraison 675 **MARS** **Année 1898**

DOSAGE DE L'ACIDITÉ URINAIRE ET THÉRAPEUTIQUE DE L'HYPER ET DE L'HYPO-ACIDITÉ

Par **M. H. Joulie.**

Les travaux si remarquables de M. le Dr Bouchard sur les discrasies acides ont si bien mis en lumière l'utilité du dosage de l'acidité des urines que divers chimistes uralogistes se sont appliqués à régulariser ce dosage et à le rendre pratique, afin d'en faire, pour le médecin, un élément de diagnostic. Cependant, les auteurs qui se sont occupés de cette question ne sont encore d'accord ni sur la quantité d'urine à employer, ni sur le mode d'expression des résultats obtenus, ni même sur la technique du dosage.

La plupart procèdent en versant dans un volume déterminé d'urine une solution titrée de soude jusqu'à ce qu'une goutte du liquide portée, au moyen de l'agitateur, sur du papier rouge de tournesol très sensible, le bleuisse très légèrement. Quelques-uns préfèrent employer, pour reconnaître le terme de la réaction, du papier imprégné de phénolphtaléine qui se colore en rose lorsque le liquide contient un léger excès d'alcali. Mais, suivant que l'on opère avec le tournesol ou avec la phénolphtaléine, on obtient des résultats notablement différents. Pour ce dernier indicateur, les résultats varient même avec la température.

Si, au lieu d'utiliser le papier indicateur, on introduit le réactif coloré ou colorable dans l'urine même, il est impossible de saisir avec précision le point terminal de la réaction.

Enfin, quelle que soit la technique choisie, si elle est appliquée à la même urine par deux opérateurs différents, on a, le plus souvent, d'importants écarts entre les nombres obtenus, ce qui tient à la difficulté très réelle de saisir exactement le point de saturation, tous les indicateurs employés jusqu'ici manquant de sensibilité en présence d'un liquide coloré comme l'urine et d'une acidité souvent très faible.

Ayant eu à nous occuper de cette question et n'ayant trouvé parmi les procédés décrits aucune manière d'opérer véritablement satisfaisante, c'est-à-dire donnant des résultats constants pour la même urine, non seulement pour le même opérateur, mais encore pour des opérateurs différents et d'une habileté incontestable, nous avons été amené à l'adoption d'une technique nouvelle qui nous paraît appelée à rendre de grands services à l'hygiène et à la médecine.

Technique nouvelle pour le dosage de l'acidité urinaire

Comme liqueur alcaline servant à saturer l'acidité de l'urine nous employons, au lieu de la soude ou de la potasse caustiques, *le sucrate de chaux*, c'est-à dire une dissolution de chaux pure dans de l'eau sucrée.

Cette solution présente, sur les liqueurs alcalines ordinairement employées, plusieurs avantages fort importants :

1 La soude ou la potasse caustiques en dissolution ont le grave inconvénient d'absorber l'acide carbonique de l'air, souvent abondant dans les laboratoires, sans que rien n'avertisse de cette modification qui diminue singulièrement la sensibilité déjà insuffisante des indicateurs colorés.

La solution de sucrate de chaux absorbe également l acide carbonique ; mais, alors, elle se trouble et l'opérateur est averti par le dépôt de carbonate de chaux qui s'y forme de la nécessité de la filtrer et d'en reprendre le titre.

2° L'acidité de l'urine étant due, en grande partie au moins, à du phosphate acide de soude, le titrage à la solution de sucrate de chaux n'exige l'emploi d'aucun indicateur coloré. Lorsque les acides libres et le phosphate acide de soude sont saturés par la chaux, un excès de celle-ci, si

faible qu'il soit, détermine la précipitation d'une petite quantité de phosphate tricalcique insoluble qui trouble la limpidité de l'urine essayée. Le point de saturation se trouve ainsi indiqué avec une précision qui ne laisse rien à désirer, pourvu que l'urine soumise à l'essai soit parfaitement limpide, ce qu'il est toujours facile d'obtenir, en la filtrant préalablement, si cela est nécessaire. Lorsque l'urine est troublée par un dépôt d'urates, il faut la chauffer à 40° environ, pour les redissoudre, avant de la filtrer.

La solution de sucrate de chaux se prépare avec :

Chaux caustique en poudre	10 grammes.
Sucre cristallisé	20 —
Eau distillée Q S. pour faire	1 litre.

Laisser en contact pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment et filtrer.

Titrage de cette solution. — On titre cette solution au moyen de l'acide sulfurique déci-normal et de la teinture de tournesol. On sait que l'acide sulfurique normal contient 49 grammes, c'est-à-dire un équivalent, exprimé en grammes, d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO). L'acide déci-normal se prépare avec 100 centimètres cubes d'acide normal et 900 centimètres cubes d'eau distillée. Il contient, par conséquent, 4,9 gr. ou 1/10 d'équivalent d'acide sulfurique monohydraté par litre ou 4,9 mgr. par centimètre cube.

Pour titrer la solution de sucrate de chaux, on prend, au moyen d'une pipette jaugée entre deux traits, 10 centimètres cubes de cet acide déci-normal, on les fait tomber dans un verre à saturation, de 90 à 100 centimètres cubes de capacité, on ajoute cinq à dix gouttes de teinture de tournesol très sensible, c'est à-dire à peine bleue et, au moyen d'une burette de Mohr divisée en centimètres cubes et dixièmes on fait tomber la solution de sucrate goutte à goutte, jusqu'à virage de la couleur du tournesol rougie par l'acide. La première apparition du bleu disparaît rapidement. On continue à faire tomber des gouttes de sucrate jusqu'à ce que le bleu persiste quelques instants et revienne tout au plus au violet presque bleu. On lit alors sur la burette la quantité de sucrate employée. Elle doit être inférieure à 10 centimètres cubes si la chaux était bien caustique.

Ce premier titrage permet de calculer la quantité d'eau distillée qu'il faut ajouter à la solution de sucrate pour la rendre déci-normale, c'est-à-dire capable de saturer exactement son volume d'acide déci-normal. Supposons que le titrage précédent ait exigé 7 centimètres cubes 6 dixièmes de sucrate de chaux ; cela prouve que la quantité de chaux qui devrait se trouver dans 1 litre est dans 760 centimètres cubes On mesurera, par conséquent, 760 centimètres cubes de la solution préparée et l'on complètera le volume du litre avec de l'eau distillée bouillie et refroidie. Il n'y a plus qu'à s'assurer, par un second essai sur 10 centimètres cubes d'acide déci-normal si les deux liqueurs se saturent bien exactement, à volumes égaux.

On peut aussi vérifier le titre de la liqueur de sucrate de chaux en dosant la chaux contenue dans 20 centimètres cubes de cette liqueur au moyen de l'oxalate d'ammoniaque avec les précautions d'usage. Si la liqueur a été bien titrée, on doit trouver 56 milligr. de chaux, ou 0,100 gr. de carbonate de chaux, suivant que l'on pèse la chaux à l'état de chaux caustique ou de carbonate.

La liqueur alcaline ainsi préparée se conserve très bien en flacon bouché et que l'on n'ouvre que rarement, dans un laboratoire où l'on ne fait pas d'autres opérations. Si, dans la même pièce, on brûle beaucoup de gaz ou d'alcool, ou si on produit des dégagements d'acide carbonique, elle ne tarde pas à se troubler et à déposer du carbonate de chaux. Il faut alors la filtrer, en reprendre le titre qui s'est abaissé, et le relever, par une addition convenable d'une solution plus forte de sucrate de chaux.

La solution déci-normale sature 4,9 mgr. d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO) (1) par centimètre cube.

On peut aussi, pour éviter les soins que réclame la préparation de la liqueur exactement déci-normale, utiliser une liqueur un peu plus ou un peu moins riche en chaux dont le titre, pris toujours avec l'acide sulfurique déci-normal, sera inscrit sur l'étiquette du flacon contenant la liqueur et sera utilisé, dans les calculs, à la place du nombre 4,9 mgr.

Essai de l'urine. — L'urine à essayer doit être aussi récente que possible, mais cependant refroidie, c'est-à-dire ramenée à la température de la pièce où doit se faire l'opération. On commencera par la filtrer, si elle n'est pas d'une limpidité parfaite. Si le dépôt est quelque peu abondant, il sera conservé pour être examiné à part.

L'urine étant limpide, on prendra sa température et sa densité au moyen d'un thermomètre et d'un densimètre sensibles. La détermination de la densité exige une grande précision, on en indiquera plus loin la raison. Elle se fait dans une éprouvette à pied contenant de 30 à 50 centimètres cubes d'urine. On y plonge un densimètre pèse-urines portant l'indication des densités de 1 000 à 1 040 avec des espacements suffisants pour qu'on puisse apprécier les millièmes et même les demi-millièmes Les densités peuvent être ainsi prises à moins d'un demi-millième près. La température et la densité étant notées, on procédera au titrage acidimétrique de la manière suivante :

20 centimètres cubes d'urine pris au moyen d'une pipette jaugée entre deux traits seront intro-

(1) Nous employons, à dessein, la notation chimique en équivalents, parce que la plupart des médecins qui liront ce travail ont appris la chimie à l'époque où cette notation était encore généralement employée.

duits dans le verre à saturation. On y fera ensuite tomber peu à peu la liqueur de sucrate de chaux contenue dans la burette de Mohr, le verre étant placé sur un papier noir. Chaque goutte détermine, à l'endroit où elle tombe, un trouble très visible qui disparaît par l'agitation, mais dont la disparition est de plus en plus lente à mesure que l'on approche de la saturation. On continue ainsi jusqu'à ce qu'une dernière goutte donne un trouble se généralisant par l'agitation et restant sensible bien que très léger. On laisse reposer quelques instants et, si la masse redevient limpide, on ajoute encore une goutte de liqueur alcaline, puis une seconde après un nouveau repos, afin d'obtenir un trouble à peine perceptible, mais définitivement persistant. On lit alors sur la burette la quantité de sucrate employée. Elle doit être de 5 centimètres cubes au moins, ce qui représente 100 gouttes et réduit l'erreur obligée à 1/100 de la quantité dosée, puisque cette erreur ne peut être de plus d'une goutte, si l'on a bien opéré.

Lorsque l'on considère l'opération comme terminée et que l'on a noté le titre trouvé, on fait tomber d'un seul coup quatre ou cinq gouttes de sucrate dans le verre, on agite, et si l'on n'obtient pas une augmentation très sensible du trouble d'abord observé, on a la preuve que l'on s'était arrêté trop tôt.

Dans ce cas, aussi bien que dans celui où la quantité de sucrate employée aurait été inférieure à 5 centimètres cubes, on rajoute dans le verre une nouvelle pipette de 20 centimètres cubes d'urine et on continue l'essai qui alors portera sur 40 centimètres cubes au lieu de 20.

Supposons que l'on soit arrivé au trouble persistant avec 5,6 cc. de liqueur alcaline et en opérant sur 20 centimètres cubes d'urine, la liqueur étant déci-normale, comme nous l'avons précédemment indiqué. On aura dans l'essai une quantité d'acide équivalente à $5{,}6 \times 4{,}9$ mgr. soit : 27,44 mgr. d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO) et, comme 20 centimètres cubes est le 1/50 du litre, l'acidité du litre d'urine sera $27{,}44$ mgr. $\times 50 = 1{,}372$ gr. Si donc nous appelons S la quantité de sucrate employée et V le volume d'urine sur lequel on a opéré, on obtiendra l'acidité au litre, que nous désignerons par la lettre A, au moyen de la formule suivante :

$$A = S \times 0^{gr},0049 \times \frac{100}{V} = \frac{S \times 4^{gr},9}{V}.$$

Il est bien entendu que si la liqueur de sucrate de chaux, au lieu d'être exactement déci-normale, avait un titre différent, ce titre serait substitué, dans la formule, au nombre 4,9.

Expression du résultat. — Le point de départ de tous les dosages alcalimétriques ou acidimétriques étant, en pratique, l'acide sulfurique normal qui se prépare avec une quantité déterminée (49 grammes par litre) d'acide sulfurique monohydraté (SO^3HO), il semble naturel d'exprimer l'acidité de l'urine en acide sulfurique monohydraté, comme nous l'avons fait ci-dessus. Cependant les différents auteurs qui se sont occupés de cette question n'ont pas tous adopté ce mode d'expression, de sorte qu'il règne sur ce point une véritable cacophonie.

Les uns, en effet, expriment les résultats de leurs dosages en acide sulfurique anhydre (SO^3), d'autres en acide phosphorique anhydre (PhO^5) ou en acide phosphorique trihydraté (orthophosphorique PhO^53HO), d'autres encore en acide oxalique (C^2O^33HO). M. Lépinois qui a proposé d'ajouter à l'urine un excès de potasse caustique en solution d'un titre connu et dont l'excès est dosé au moyen d'acide chlorhydrique titré, exprime le résultat en acide chlorhydrique pour éviter les calculs de transformation. Enfin, M. Huguet fait opérer sur 50 centimètres cubes d'urine au moyen d'une liqueur alcaline normale et exprime le résultat obtenu en centimètres cubes de cette liqueur.

Il suit de là que, suivant le système adopté, l'acidité de la même urine sera exprimée par les nombres suivants :

		Pour 1 litre
1°	En acide sulfurique anhydre ($SO^3 = 40$)	1 gr. 120
2°	— sulfurique monohydraté ($SO^3.HO = 49$)	1 372
3°	— phosphorique anhydre ($PhO^5 = 71$)	1 988
4°	— phosphorique anhydre ($PhO^5 = 35{,}5$)	0 994
5°	— orthophosphorique ($PhO^5.3HO = 98$)	2 744
6°	— orthophosphorique (PhO_6. $3HO = 49$)	1 372
7°	— oxalique ($C^2O^3.3HO = 63$)	1 764
8°	— chlorhydrique ($HCl = 36{,}5$)	1 022
9°	Enfin en centimètres cubes de liqueur alcaline normale	28 c. cubes.

On remarquera que, pour l'expression en acide phosphorique anhydre ou trihydraté (orthophosphorique), nous donnons deux chiffres différents.

Les uns, en effet, traduisent l'acidité en acide phosphorique en considérant cet acide comme monobasique, un équivalent d'acide phosphorique $PhO^5 = 71$ ou $PhO^53HO = 98$, salifiant un seul équivalent de base. Ils admettent alors les équivalences suivantes : $PhO^5 = SO^3$ ou $PhO^53HO = SO^3HO$.

D'autres, faisant observer que les sels de la forme $MO.2HO.PhO^5$ sont acides, et considérant comme neutres les sels de la forme $2MO.HO.PhO^5$ admettent les équivalences $SO^3 = \frac{PhO^5}{2}$ ou

$SO^3HO = \frac{PhO^5 3HO}{2}$. Pour les seconds, la même acidité se trouve donc exprimée par des nombres moitié moindres que pour les premiers.

On conçoit aisément, en présence de ces divergences sur le mode d'expression venant s'ajouter aux incertitudes du dosage proprement dit de l'acidité urinaire, que les praticiens n'aient pu, jusqu'ici, tirer grand profit des renseignements qui leur sont fournis, à cet égard, par les chimistes.

Nous pensons qu'il en sera tout autrement lorsqu'on aura adopté notre procédé de dosage et d'expression en acide sulfurique monohydraté, invariablement.

Mais, dira-t-on, ce mode d'expression est vicieux, attendu que l'acidité de l'urine n'est pas due à de l'acide sulfurique, mais bien à de l'acide phosphorique ou, mieux, à du phosphate acide de soude, au moins pour la plus grande partie. Mais, qu'en sait-on réellement ?

Il y a dans l'urine des acides organiques (acide urique, lactique, oxalique, etc.), et des acides minéraux (acide carbonique chlorhydrique, nitrique, sulfurique et phosphorique) combinés à diverses bases (soude, potasse, chaux, magnésie, ammoniaque, etc.), en quantités insuffisantes pour les saturer complètement, de telle sorte qu'il reste une petite quantité d'acides libres ou de sels acides capables, pour arriver à saturation, d'absorber une certaine quantité de base, tout au moins dans les urines normales et, le plus souvent aussi, dans celles des malades. Mais, dans ce mélange éminemment complexe, il est absolument impossible au chimiste le plus habile de dire quels sont les acides ou les sels acides qui se trouvent en liberté.

Cependant, à ceux qui, malgré ces réserves, persisteraient à penser que l'acidité urinaire doit être exprimée en acide phosphorique, le mode d'expression que nous avons adopté donnera également satisfaction, puisque l'équivalent de l'acide orthophosphorique ($PhO^5 3HO = 98$) est exactement le double de celui de l'acide sulfurique monohydraté ($SO^3HO = 49$) et que, suivant ce qui a été expliqué ci-dessus, les phosphates de la forme $2MO.HOPhO^5$, dits neutres, contiennent deux fois autant d'alcali que les sulfates $MOSO^3$. Il en résulte que les acides orthophosphorique et sulfurique monohydraté, à poids égal, sont salifiés par un même poids de base et que, par conséquent, le même nombre exprime l'acidité soit en acide sulfurique monohydraté soit en acide orthophosphorique.

Rapport à la densité. — Jusqu'ici nous avons rapporté, selon l'usage, l'acidité constatée au litre d'urine. Mais on sait que la proportion d'eau contenue dans les urines est éminemment variable. Elle dépend de la quantité de liquide absorbée, de la température du milieu ambiant et de son état hygrométrique, conditions qui peuvent varier dans une assez large mesure, sans que la santé du sujet en soit sensiblement affectée. Cependant, la quantité de déchets organiques éliminée par les reins, dans un temps donné, varie fort peu, pour le même sujet, car elle est en rapport direct avec la masse du corps et l'activité individuelle des oxydations et des désassimilations. L'acidité du litre d'urine peut donc s'élever ou s'abaisser sans que la proportion d'acide des déchets organiques ait subi une modification correspondante. Il suffit, pour cela, que la proportion d'eau ait subi une modification compensatrice en sens inverse. Ce qu'il faut connaître, pour pouvoir apprécier la situation du sujet, ce n'est donc pas l'acidité au litre, mais bien l'acidité des déchets organiques contenus dans l'urine. Pour en faire le calcul, il faudrait connaître en même temps que l'acidité d'un volume donné d'urine la richesse en déchets organiques de ce même volume. On pourrait y arriver par le dosage de l'extrait sec de l'urine. Mais ce dosage est une opération délicate qui ne peut se faire avec exactitude qu'avec l'aide d'appareils spéciaux et qui exige un temps assez long. On peut heureusement s'en dispenser en faisant usage de la densité, dont la détermination se fait en quelques secondes. Or, la densité de l'urine, qui varie généralement de 1 000 à 1 035, se compose de deux parties faciles à distinguer :

1° La densité de l'eau à la température où se fait l'essai ; 2° un excès de densité dû à la présence des déchets organiques et sensiblement proportionnel à leur quantité, dans la grande majorité des cas; si bien, que l'on a pu indiquer comme moyen de dosage rapide et approximatif de l'extrait sec de multiplier par 2 ou mieux par 2,2 cet excès de densité.

Correction de la densité. — Si les essais étaient faits à la température de 4°, il suffirait de retrancher 1 000 de la densité trouvée, c'est-à-dire d'en prendre les deux derniers chiffres et les décimales, pour avoir l'excès de densité dû aux déchets organiques. Mais, comme la température à laquelle on opère est toujours supérieure à 4°, il importe de la constater, ainsi que nous l'avons dit précédemment, afin de pouvoir faire la différence exacte entre la densité de l'urine et la densité de l'eau à la température même de l'urine au moment de la prise d'essai. On trouvera dans la table suivante les quantités qu'il faut ajouter à la densité observée suivant la température constatée. Ces quantités ne sont autres que les différences entre la densité de l'eau aux diverses températures et 1 000 qui est la densité de l'eau à 4°. Elles sont calculées d'après la table de Rosetti, donnant les densités de l'eau de 0° à 100°. Nous les donnons de 10° à 30°, toutes les températures auxquelles on peut opérer étant comprises entre ces deux limites.

Corrections à faire subir à la densité de l'urine aux diverses températures comprises entre 10° et 30° (quantités à ajouter).

Température	Correction	Température	Correction	Température	Correction	Température	Correction
11°	0 gr. 345	16°	0 gr. 998	21°	1 gr. 953	26°	3 gr. 134
12	0 451	17	1 169	22	2 172	27	3 397
13	0 570	18	1 346	23	2 399	28	3 669
14	0 701	19	1 540	24	2 633	29	3 949
15	0 840	20	1 741	25	2 880	30	4 230

La densité étant ainsi corrigée, il devient très facile de calculer le rapport de l'acidité à la densité. Ce rapport, que nous appellerons R, est égal à l'acidité au litre, A, multipliée par 100 et divisée par l'excès E de densité de l'urine, suivant la formule $R = \frac{A \times 100}{E}$ (1).

C'est ainsi que, pour l'urine dont nous avons trouvé l'acidité A égale à 1,372, si la température était de 20° et la densité trouvée de 1020, on aura : Densité corrigée = 1020 + 1,741, d'où :

$$E = 21{,}741 \text{ et } R = \frac{1{,}372 \times 100}{21{,}741} = 6.31.$$

Tel est le chiffre important à connaître pour le médecin, parce qu'il exprime la quantité d'acides libres existant dans l'urine pour 100 de densité au-dessus de la densité de l'eau et lui donne, par conséquent, la mesure de l'acidité des déchets organiques solides éliminés par les reins. Or, les trois opérations nécessaires pour la détermination de ce chiffre (prise de densité et de température et titrage acidimétrique) n'exigent pas plus de cinq minutes pour un opérateur exercé. Il sera donc facile, à l'avenir, de multiplier ces analyses autant que pourront l'exiger les questions d'hygiène et de médecine qu'elles peuvent éclairer.

Hypo et Hyper-acidité. — L'acidité des déchets organiques est, en effet, en rapport direct avec la composition chimique du sang, qui est alcalin au papier de tournesol, mais de fonction chimique et physiologique acide, ainsi que l'a fait remarquer M. Gautrelet (2).

Dans un ouvrage récent (3) rempli d'ailleurs de faits bien étudiés et de réflexions très judicieuses, M. Vieillard, cherchant à expliquer l'acidité des urines en présence de l'alcalinité du sang, s'exprime ainsi :

« Gautrelet a tourné la difficulté en soutenant, seul contre tout le monde, que le sérum du sang avait bien une réaction alcaline apparente, mais qu'en réalité, il possédait une constitution acide. *A l'état normal*, dit-il, *le sang est un liquide de composition chimique acide, comme il est de fonction physiologique acide* ».

Pour échapper à l'explication de M. Gautrelet, M. Vieillard en donne d'autres qui ne sont certainement pas plus satisfaisantes. Qu'y a-t-il donc de si extravagant dans la thèse de M. Gautrelet?

Les bi-carbonates et les phosphates alcalins qui existent dans le sérum sanguin avec un excès constant d'acide carbonique, ne sont-ils pas des sels à propriétés acides, bien que bleuissant le papier rouge de tournesol ? N'y a-t-il pas, en outre dans le sang, des acides organiques polybasiques incomplètement saturés, et dont les sels plus ou moins acides ne peuvent cependant rougir le tournesel bleu, l'acide urique, par exemple ?

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, il est parfaitement certain que la composition du sang, à l'état normal, a pour conséquence constante une certaine acidité de l'urine, et que si, pour une cause quelconque, cette acidité vient à diminuer ou à s'exagérer, ces conditions d'hypo-acidité ou d'hyper-acidité de l'urine sont directement liées à des modifications de la composition du sang dont les propriétés physiologiques se trouvent également modifiées dans le sens de l'hypo ou de l'hyper-acidité, si bien que ces deux états particuliers du sang engendrent deux diathèses différentes, comprenant chacune un certain nombre d'états pathologiques plus ou moins graves, suivant les écarts plus ou moins grands et plus ou moins prolongés de l'acidité urinaire, par rapport à l'acidité normale.

Acidité normale. — Pour apprécier l'importance de ces écarts, il serait nécessaire de connaître cette acidité urinaire normale, c'est-à-dire l'acidité moyenne des urines des sujets qui possèdent une bonne santé et ne se trouvent dans aucun des cas des deux diathèses dont nous venons de parler.

Pour arriver à connaître cette acidité normale, qui peut certainement varier avec le sexe, avec l'âge et, peut-être même, avec les idiosyncrasies, il faudra évidemment multiplier beaucoup les expériences, ce qui devient facile avec la méthode d'analyse ci-dessus décrite.

Pour le moment, les données que possède la science à cet égard sont loin de présenter une sé-

(1) Dans les essais courants et lorsque la température de l'urine ne dépasse pas 15° à 18°, on peut se dispenser de faire la correction et admettre, comme nous l'avons fait dans notre note à l'Académie des sciences, que E = D — 1000. Mais, dans des recherches scientifiques précises, pour les températures supérieures à 18°, la correction indiquée est indispensable. — (2) Gautrelet. — *Urines, dépôts, sédiments, calculs*, Paris 1889, p. 27.
(3) Vieillard. — *L'urine humaine*, Paris 1897, p. 143.

curité absolue, les méthodes d'analyses employées pour les obtenir laissant elles-mêmes beaucoup à désirer.

Cependant, nous pensons que l'on peut utiliser provisoirement, sauf à les vérifier autant que possible, les chiffres donnés par M. Gautrelet. Il les a déterminés par l'étude des urines de dix sujets, dont cinq hommes et cinq femmes, pris à l'âge moyen, c'est-à-dire de 32 à 36 ans, jouissant d'une bonne santé et se livrant aux travaux de la campagne sous le climat moyen de la Bourgogne. Ils avaient donc une alimentation assez régulière, avec des exercices sensiblement réguliers. Ils avaient d'ailleurs été choisis de manière que leur poids et leur taille se rapprochassent des moyennes, et leurs urines ont été recueillies pendant les vingt-quatre heures et durant huit jours consécutifs.

La moyenne de toutes les analyses a donné : acidité *totale* exprimée en acide phosphorique anhydre (PhO^5) 1,23 gr. par litre, avec une densité moyenne de 1017,8 à 15°.

Par acidité *totale*, M. Gautrelet entend l'acidité obtenue au moyen d'une liqueur de soude caustique, exprimée en acide phosphorique anhydre correspondant à la soude équivalent à équivalent. Il trouve à ce mode d'expression certains avantages sur lesquels il nous est impossible de partager son opinion, tandis que nous lui trouvons le grave inconvénient de reposer sur une convention que rien ne justifie puisque le véritable acide phosphorique n'est pas PhO^5, mais bien $PhO^5 3HO$ et que, pour le saturer à l'égard du tournesol il ne faut pas un équivalent de soude mais bien un équivalent et demi d'après MM. Berthelot et Longuinine [1] et de 1,23 éq. à 1,45 éq. d'ammoniaque. Le point de virage est d'ailleurs incertain, ce qui atteste, une fois de plus, les difficultés du titrage des urines à l'aide du tournesol.

Toutefois, en supposant valables les déterminations de M. Gautrelet et en traduisant sa moyenne en acide sulfurique monohydraté, on aurait $\frac{1,23 \times 49}{71} = 0,8487$ pour l'acidité moyenne d'un litre d'urine normale et, comme la densité moyenne constatée par M. Gautrelet a été 1017,8 à 15° ce qui donne une différence de densité avec l'eau distillée de $17,8 + 0,84 = 18,64$, on aurait, pour le rapport normal de l'acidité à la densité $R = \frac{0,0487 \times 100}{18,64} = 4,553$.

Jusqu'à ce que des essais suffisamment nombreux et dans les conditions les plus variées d'âges de climat, d'alimentation et de tempérament aient permis de mieux préciser le rapport qui doit être considéré comme normal, nous admettrons donc qu'il y a hypo-acidité lorsque la valeur de R est inférieure à 4 et hyper-acidité lorsqu'elle est supérieure à 5. Entre 4 et 5 nous ne verrons que des tendances vers l'hypo ou l'hyper-acidité.

Choix de l'urine à examiner. — Pour que ces constatations aient une valeur réelle au point de vue séméiologique et thérapeutique, il importe que l'urine soumise à l'essai soit judicieusement choisie, et ce choix sera dicté par la question médicale que l'on se proposera de résoudre.

Veut-on juger de l'influence de la digestion ? on prendra l'urine rendue immédiatement avant le repas et celle de la première émission qui le suivra. La comparaison des deux valeurs de R montrera si le travail digestif a augmenté ou diminué l'acidité urinaire.

Pour se rendre compte de l'effet produit à cet égard par un régime déterminé, on procèdera de même pour un certain nombre de repas, et l'on arrivera ainsi à savoir dans quel sens le régime prescrit a pu modifier le travail digestif. On procèdera encore de même pour reconnaître l'effet, à ce point de vue, de certains médicaments.

Si l'on voulait connaître l'acidité totale des déchets organiques produits par le travail vital, c'est sur l'urine des vingt-quatre heures qu'il faudrait opérer, ce qui n'est pas sans difficulté, vu l'impossibilité de conserver l'urine sans que son acidité subisse d'importantes modifications. Le mieux, alors, est de titrer successivement chaque émission après en avoir noté le volume. On établira ensuite, par le calcul, la densité et l'acidité moyennes de l'ensemble des émissions des vingt-quatre heures.

Mais, dans la grande majorité des cas, le seul examen de l'urine du matin (urine du sang comme disaient les anciens) suffit à faire connaître l'état du sujet à l'égard de l'acidité urinaire et, par conséquent, ses tendances à l'hypo ou à l'hyper acidité, par comparaison avec la moyenne normale que nous avons déduite des constatations de M. Gautrelet. Il importe, toutefois, de répéter l'essai plusieurs jours de suite afin de se mettre à l'abri des erreurs que pourraient produire certaines influences accidentelles.

Il est bien entendu que les urines diabétiques ou albumineuses doivent être écartées et faire l'objet d'une étude à part.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est évident que de faibles écarts de la valeur de R au-dessus de 4 et au-delà de 5 ne peuvent autoriser des conclusions médicales bien précises. Mais les écarts importants indiquent, à coup sûr, des tendances diathésiques qu'il importe de modifier promptement si l'on veut éviter les accidents pathologiques qui seraient la conséquence fatale de la persistance de ces états.

Une fois la situation du sujet bien déterminée, comment pourra-t-on arriver à la modifier ?

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, tome VIII, p. 23.

Thérapeutique de l'hyper-acidité

Le début de la diathèse acide est toujours une dyspepsie latente ou déclarée résultant d'une disproportion entre les facultés digestives de l'estomac et la quantité d'aliments qui lui est ingérée. Cette quantité étant plus ou moins exagérée, la digestion ne s'opère qu'avec lenteur, ce qui permet à des ferments étrangers d'entrer en action et de transformer les amidons et les sucres en acides divers (lactique, acétique, etc.), qui passent dans le sang et sont ensuite éliminés par les urines soit à l'état libre, soit à l'état de sels acides, parce qu'ils n'ont pas trouvé dans le bol alimentaire des quantités de bases suffisantes pour les saturer complètement, d'où l'hyper-acidité des urines succédant à une hyper-acidité ou, si l'on veut, à une hypo-alcalinité plus ou moins prolongée du sang.

Chaque repas, digéré dans les mêmes conditions, produisant une nouvelle quantité d'acides organiques de même origine, la composition du sang, malgré l'élimination opérée par les reins, se trouve à peu près constamment modifiée dans le même sens. Sous cette influence, le liquide nourricier s'épaissit légèrement, sa circulation devient un peu plus lente, d'où une diminution sensible des oxydations qui va s'accentuant de plus en plus à mesure que la dyspepsie se prolonge et s'aggrave. Le sang reste alors chargé de produits de désassimilation qui sont ordinairement brûlés lorsque la circulation et la respiration sont normalement actives. Certains de ces produits se déposent dans les organes dont ils modifient plus ou moins fortement le fonctionnement, et c'est ainsi que, sous l'influence des acidités prolongées, le sujet arrive successivement à tous les accidents de la diathèse acide (rhumatismes, goutte, gravelle, hépatites, scléroses diverses, diabète, etc., etc.).

Au début, la dyspepsie acide est à peine sensible : un peu de lourdeur après les repas, un peu de somnolence, symptômes légers, passant souvent inaperçus. Lorsque ces symptômes s'aggravent, se compliquent de douleurs plus ou moins persistantes, de régurgitations acides, le malade consulte son médecin qui lui prescrit généralement des alcalins, notamment du bicarbonate de soude ou des eaux minérales qui en contiennent. Il y a longtemps, en effet, que la chimie a montré que le seul moyen d'annihiler les acides est de les transformer en sels neutres en les saturant par des matières alcalines. Mais encore faut-il que ces matières soient heureusement choisies parmi celles que la chimie met à la disposition du médecin. C'est le bicarbonate de soude qui l'a emporté, et son usage est devenu tellement vulgaire, que beaucoup de malades se l'appliquent eux-mêmes, sans recourir aux conseils d'un médecin expérimenté. Ils arrivent ainsi à un soulagement momentané qui les engage à persister dans cette voie et, le plus souvent, au lieu de les guérir, le bicarbonate ne fait qu'aggraver leur état en les faisant passer de l'hyper-acidité générale à l'hypo-acidité dont les conséquences sont bien autrement dangereuses.

La plupart des malades prennent le bicarbonate de soude pendant les repas. Ils saturent ainsi, plus ou moins complètement, l'acide chlorhydrique du suc gastrique, qui est indispensable à la digestion des albumines. Il en résulte forcément un ralentissement excessif du travail digestif. Pour qu'il puisse s'achever, il faut que l'appareil producteur de l'acide chlorhydrique, surexcité par la présence du bol alimentaire et par son alcalinité, pour peu que la dose de bicarbonate dépasse la saturation, ait versé dans l'estomac une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

Mais cet acide ne peut se produire qu'aux dépens du chlorure de sodium du sang, décomposé par l'acide carbonique qui s'y trouve toujours en excès :

$$NaCl + 2CO^2 + HO = NaO, 2CO^2 + HCl$$

A chaque molécule d'acide chlorhydrique se rendant dans l'estomac, correspond donc la formation d'une molécule de bicarbonate de soude qui passe dans le sang et en augmente l'alcalinité. C'est pourquoi l'on observe fréquemment que les urines dont l'émission suit les repas sont alcalines. Le fait n'est pas constant parce que, à l'état normal, les quantités d'acide chlorhydrique réclamées par l'estomac sont assez faibles pour ne faire que diminuer légèrement l'acidité urinaire. Mais, chez les hypo-acides, et surtout chez les hyper-chlorhydriques, la diminution va jusqu'à l'alcalinité franche, tandis que chez les dyspeptiques par acidité organique, au lieu d'une diminution on trouve souvent une augmentation. De là, les divergences des auteurs relativement à l'influence des repas sur l'acidité urinaire.

L'utilité du bicarbonate de soude étant de saturer les acides de fermentation produits pendant les digestions trop prolongées, pour qu'il soit inoffensif, il faut qu'il ne soit ingéré qu'au moment où ces acides existent dans l'estomac, c'est-à-dire de deux à trois heures après le repas. Il faudrait en outre que la dose ne dépassât jamais la quantité strictement nécessaire pour saturer les acides formés aux dépens du bol alimentaire. Tout excès, en effet, provoque une nouvelle formation d'acide chlorhydrique, l'estomac ne pouvant rester alcalin.

Chez les lymphatiques, les doses excessives de bicarbonate finissent par émousser la sensibilité de l'estomac, qui devient atone et perd ses facultés digestives. Chez les nerveux, au contraire, les surexcitations réitérées de l'appareil producteur de l'acide chlorhydrique arrivent à en exagérer tellement le fonctionnement, qu'il finit par en produire, pour ainsi dire, à jet continu, et que le malade tombe dans l'hyperchlorhydrie, avec l'hypo-acidité générale pour conséquence, par suite des quantités excessives de bicarbonate de soude produites ou absorbées.

Les douleurs de l'hyperchlorhydrie sont tellement intolérables que les médecins, pour les calmer, sont arrivés à donner aux malades qui en sont atteints, par doses successives, jusqu'à dix, vingt et même trente grammes de bicarbonate par jour ([1]). Les mêmes praticiens constatent, d'ailleurs, que le bicarbonate de soude, même à hautes doses longtemps continuées, ne guérit pas la dyspepsie hyperchlorhydrique.

« Les alcalins à hautes doses combattent la douleur, empêchent l'autodigestion ; il semble qu'il ne faille pas leur en demander davantage, mais c'est déjà beaucoup ».

Ainsi s'exprime le Dr Albert Mathieu ([2]), l'un des praticiens qui ont le mieux étudié la thérapeutique des dyspepsies. Nous pourrions ajouter que non seulement les alcalins ne guérissent pas l'hyperchlorhydrie stomacale, mais qu'ils l'exagèrent et l'éternisent.

Il est impossible, en effet, de mesurer exactement la quantité de bicarbonate de soude nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique contenu dans l'estomac à un moment donné. On est donc fatalement conduit à en donner, chaque fois, un excès qui surexcite, à nouveau, par son alcalinité, l'appareil producteur de l'acide chlorhydrique, et lui en fait jeter dans l'estomac une nouvelle dose qui ramène la douleur et appelle, de nouveau, l'emploi du bi-carbonate. Ainsi s'expliquent, à la fois, le maintien de l'état pathologique et l'exagération des doses nécessaires pour calmer les douleurs.

Lorsqu'à l'aide de la méthode exposée ci-dessus, les médecins pourront connaître l'acidité des urines et suivre ses modifications, ils ne tarderont pas à s'apercevoir, comme nous l'avons vu nous-même, que l'hyper-chlorhydrie, loin d'augmenter l'acidité des urines, comme on le croit généralement, l'abaisse au contraire, dans des proportions d'autant plus grandes qu'elle est plus prononcée, à ce point que, dans les cas les plus graves, l'analyse n'est même plus nécessaire, les urines étant troubles, dès l'émission, par le dépôt de phosphate de chaux que détermine leur alcalinité très nettement accusée par le bleuissement du papier rouge de tournesol. Il suffit, d'ailleurs, de leur ajouter quelques gouttes d'un acide quelconque pour les éclaircir, ce qui montre bien que leur trouble n'est pas dû à de l'acide urique ou à du bi-urate de soude.

Le dosage de l'acidité urinaire permet donc, dans beaucoup de cas, de distinguer entre les dyspepsies acides par production d'acides organiques qui augmentent l'acidité de l'urine et les dyspepsies hyper-chlorhydriques qui rendent les urines hypo-acides ou même alcalines. On peut ainsi, le plus souvent, se dispenser de l'analyse du suc gastrique, qui présente de bien plus grandes difficultés, tant pour l'obtention du produit, que pour la technique à lui appliquer.

La distinction de ces deux sortes de dyspepsies, dont l'une est souvent la suite et la conséquence de l'autre, ce qui en a, jusqu'ici, amené la confusion au point de vue de leurs conséquences générales, présente une grande importance, car elle doit dicter des traitements très différents.

La dyspepsie par acidité organique appartient seule à la diathèse hyper-acide. Il est facile d'en calmer les manifestations en donnant aux malades, deux ou trois heures après les repas, et seulement lorsque le sentiment de l'acidité stomacale devient sensible, de 1 gramme à 1,50 gr. de carbonate de chaux ou de carbonate de magnésie, s'il y a tendance à la constipation.

Ces sels, insolubles dans les liqueurs neutres, saturent les acides organiques dans la mesure exactement nécessaire. Si la dose est insuffisante, on en reprend une seconde un quart d'heure ou une demi-heure plus tard, lorsque l'acidité se fait de nouveau sentir. Si, au contraire, ils ont été donnés en excès, cela ne présente aucun inconvénient, la partie indissoute s'éliminant simplement par l'intestin. Ils ne produisent pas, comme le bicarbonate de soude en excès, l'excitation du système nerveux stomacal dont nous avons parlé ci-dessus.

Ils ne diminuent pas l'hyper-acidité générale en augmentant l'alcalinité du sang, comme le fait le bicarbonate de soude, mais ils l'empêchent de se produire en supprimant sa cause première, c'est-à-dire les acides produits par la fermentation des hydrates de carbone dans l'estomac.

L'emploi de ces carbonates doit donc être substitué à celui du bicarbonate de soude qui doit être absolument proscrit du traitement des dyspepsies acides, à cause des inconvénients précédemment signalés.

Mais il ne faut pas perdre de vue que les carbonates alcalino-terreux ne peuvent être qu'un palliatif de la dyspepsie acide, et ne sauraient, à eux seuls, en amener la guérison définitive. Pour y parvenir, il faut examiner attentivement les condttions dans lesquelles la maladie s'est produite, afin d'arriver, en modifiant le régime du sujet, à en supprimer les causes.

Si l'estomac est dilaté, ce qui est très fréquent dans ce genre de dyspepsie, il faut évidemment adopter le traitement de la dilatation, si nettement formulé par M. le professeur Bouchard. Si l'atonie musculaire de l'estomac est la principale cause de l'état dyspeptique, on aura recours à l'électricité et au massage. Si le malade est déjà sous l'influence d'une manifestation quelconque de la diathèse hyper-acide, et si ses urines sont, par conséquent, hyper-acides, on lui appliquera le traitement reconnu utile dans le cas pathologique particulier qu'il présente, et on aura soin, en même temps, de combattre l'hyper-acidité générale au moyen du bi-carbonate de soude admi-

(1) Voir : *Thérapeutique des maladies de l'estomac*, par le Dr Albert Mathieu, 2e édition, p. 101.
(2) Même ouvrage, p. 103.

nistré à doses modérées, de 0,50 à 2 grammes par 24 heures, non plus par l'estomac mais par l'intestin, sous forme de dissolution tiède introduite au moyen d'un injecteur quelconque. L'intestin n'est en aucune façon incommodé par une solution alcaline, qui produit, au contraire, dans l'estomac, les effets fâcheux précédemment indiqués.

Si le sujet a des tendances goutteuses, on ajoutera au bicarbonate du phosphate de soude à la dose de 3 à 6 grammes par 24 heures. La goutte est, en effet, une des nombreuses manifestations de la diathèse hyper-acide. On sait qu'elle est due au dépôt de l'acide urique ou du bi-urate de soude dans les organes. Est-ce parce que, sous l'influence de l'hyper-acidité générale, l'intensité des oxydations étant diminuée, il se forme, dans l'économie, une plus forte quantité d'acide urique ? Est-ce tout simplement parce que, sous cette même influence, l'élimination par les urines de l'acide urique formé devient plus difficile ? La question est encore indécise. Mais, quelle que soit la théorie adoptée, il est incontestable que, pour guérir la goutte, il faut :

Diminuer l'acidité générale : 1° en saturant les acides organiques de la digestion avant qu'ils soient passés dans le sang, ainsi que nous l'avons précédemment indiqué ;

2° En augmentant l'alcalinité du sang au moyen du bicarbonate de soude administré par la voie intestinale, dans la mesure nécessaire pour ramener l'acidité urinaire à la normale et même un peu au-dessous, pendant quelque temps, afin de relever les oxydations ;

3° Et faciliter l'élimination de l'acide urique au moyen de son dissolvant naturel, le phosphate de soude. Nous avons, en effet, reconnu que la puissance dissolvante du phosphate de soude à l'égard de l'acide urique est beaucoup plus élevée que celle des autres agents éliminateurs qui ont été indiqués, le salicylate de soude, par exemple.

Il importe absolument de suivre les effets de ce traitement par l'observation très-fréquente, si ce n'est journalière, de l'acidité des urines ; car, chez les malades goutteux depuis longtemps, que les difficultés apportées par la maladie au fonctionnement des divers organes finissent par affaiblir, il arrive souvent que la cachexie goutteuse amène l'hypo-acidité de l'urine et, alors tout traitement alcalin doit être immédiatement supprimé et, souvent même, remplacé par un traitement acide, ainsi que nous l'expliquons plus loin.

Il ne suffit pas de savoir combattre l'hyper-acidité générale révélée par l'hyper-acidité de l'urine. Il importe, à un bien plus haut degré encore, de savoir modifier l'hypo-acidité.

Thérapeutique de l'hypo-acidité

Il ne suffit pas de savoir combattre l'hyper-acidité générale révélée par l'hyper-acidité de l'urine. Il importe, à un bien plus haut degré encore, de savoir modifier l'hypo-acidité.

La diathèse hypo-acide, en exagérant les oxydations, conduit fatalement à une série d'états pathologiques de plus en plus graves et, finalement, à la consomption, si l'on ne parvient pas à ramener l'acidité normale avant que ses ravages soient par trop accentués. Or, jusqu'ici, la médecine n'a guère su opposer à ce genre d'accidents que la suralimentation. Mais ce mode de traitement exige un bon estomac et, bien souvent, l'atonie résultant des combustions excessives frappe tout d'abord cet organe, de telle sorte que le traitement devient impossible.

Quelles sont les causes du développement de la diathèse hypo-acide ? Nous avons déjà constaté qu'elle était la conséquence obligée de la dispepsie hyperchlorhydrique et de la goutte parvenue à la période de cachexie. Elle peut résulter aussi de fatigues excessives soit cérébrales, soit musculaires. Toute excitation nerveuse abaisse l'acidité générale en élevant les combustions par suite de l'accélération de la circulation. Toute dépense de force supérieure à la réparation résultant de l'alimentation abaisse également l'acidité par le même mécanisme.

Les oxydations dépassant la normale ont, en effet, pour conséquence, en exagérant la combustion des matières azotées, de produire une certaine quantité d'ammoniaque qui sature les acides et agit ensuite comme toxique en attendant qu'elle soit éliminée par les reins. L'acidité urinaire ne dépasse guère l'équivalent de 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté par litre et, pour la saturer complètement, il suffit de 0,425 gr. d'ammoniaque (AzH^3). Or, d'après M. Gautrelet, l'urine normale contiendrait 0,544 d'ammoniaque. Il suffit donc que cette quantité soit doublée par l'exagération des oxydations pour que l'urine devienne alcaline. Une augmentation de 0,1 gr. à 0,2 gr. d'ammoniaque par 24 heures détermine déjà l'hypo-acidité.

L'état d'hypo-acidité peut être également provoqué par l'emploi des alcalins, ainsi que nous l'avons précédemment indiqué. Enfin, il peut être le résultat d'un certain atavisme qui a donné au tempérament des tendances lymphatiques ou hypernerveuses. Dans les deux cas, en effet, les combustions sont plus ou moins exagérées, et produisent l'hypo-acidité habituelle s'exagérant jusqu'à la maladie sous certaines influences extérieures.

L'état d'hypo-acidité est tout particulièrement favorable aux infections microbiennes, et les diathésiques de ce genre y sont, en quelque sorte, prédisposés ; aussi sont-ils atteints de préférence par toutes les maladies épidémiques ou contagieuses. En dehors des invasions microbiennes, ils sont tout spécialement exposés aux accidents du lymphatisme, à l'anémie, à toutes les cachexies et aux affections cancéreuses.

En présence de semblables menaces, il est évident que le premier soin du médecin doit être de

s'assurer de l'état du malade à cet égard, et de le modifier en relevant son acidité, si cela est possible. Pour cela, il faut lui faire absorber un acide capable de neutraliser les alcalis qui se trouvent en excès dans le sang, sans que cet acide puisse produire lui-même aucun désordre.

L'excès des combustions étant la cause première de l'hypo-acidité, tous les acides organiques sont nécessairement exclus, puisque la combustion de leurs sels les transforme en carbonates ou bicarbonates qui ne feraient qu'augmenter l'alcalinité du sang. Les limonades tartrique ou citrique, les sirops acidulés de groseilles et de cerises, si fréquemment employés dans les états fébriles qui tous amènent un excès des oxydations, sont donc plus nuisibles qu'utiles, puisqu'ils tendent à aggraver l'hypo-acidité déjà excessive dans ces situations.

Un acide minéral incombustible est donc au contraire indiqué ; mais quel est l'acide qui doit être choisi ? Les acides sulfurique ou chlorhydrique peuvent certainement être utilisés, mais les sulfates et les chlorures ne manquent jamais dans l'alimentation, et ces acides puissants ne peuvent traverser l'économie sans être complètement saturés. Ils ne contribuent donc à augmenter l'acidité générale et urinaire que par leur action sur les phosphates et par la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide phosphorique auquel est principalement due l'acidité de l'urine. Dès lors, pourquoi ne pas employer directement l'acide phosphorique ? Il y a à l'adoption de cet acide deux raisons qui nous décident à lui donner la préférence.

1° La diathèse hypo-acide augmente fortement l'excrétion urinaire des phosphates et, par conséquent, les pertes de l'organisme en acide phosphorique qui est un aliment indispensable, puisque les cendres de tous les tissus animaux sont presque exclusivement formées de phosphates. Il est donc nécessaire, pour éviter l'anémie résultant de l'excès des combustions, de compenser, à cet égard, les pertes exagérées de l'organisme.

2° L'alimentation de l'homme dans certains milieux est déficitaire en acide phosphorique.

On s'est, en effet, beaucoup occupé de préciser les quantités de matières azotées grasses et hydrocarbonées qui doivent composer les rations, mais les phosphates et l'acide phosphorique ont été jusqu'ici fort négligés. C'est ainsi que Payen a dressé, pour faciliter le calcul des rations, un tableau mentionnant la richesse de la plupart des matières alimentaires en azote, carbone, graisse et eau, mais où les matières minérales ne sont même pas indiquées en bloc, comme elles le sont dans d'autres parties du même ouvrage (1).

Payen fixe ainsi qu'il suit, par jour, la ration normale d'entretien d'un adulte du poids moyen de 63 kilogrammes :

Viande désossée (bœuf).	286 grammes contenant	Azote	$9^{gr},64$	Carbone	$31^{gr},46$
Pain	1,000 »	»	»	$11^{gr},20$	»	$300^{gr},00$
Total . . .	1,286 grammes	»	»	$20^{gr},84$	»	$331^{gr},46$

Or, M. L. Jolly, à qui l'on doit un livre fort remarquable sur les phosphates et leurs fonctions chez les êtres vivants, a trouvé dans la viande de première qualité 0,235 % d'acide phosphorique (PhO^5) et dans le pain blanc de Paris 0,207 %, La ration indiquée ci-dessus apporterait donc à l'individu moyen :

Viande désossée de 1re qualité .	286 gr. à 0,235 %	d'acide phosphorique	= $0^{gr},680$
Pain blanc de Paris	1,000 » à 0,207 %	»	= $2^{gr},070$
		Acide phosphorique total	= $2^{gr},750$

Mais M. L. Jolly estime, d'après ses analyses, et nous devons dire que les nôtres les confirment complètement, que les pertes journalières de l'homme moyen sont de 3 grammes d'acide phosphorique par les urines et 1,50 gr. par l'intestin, soit, en tout, 4,50 gr. La ration normale de Payen est donc nettement déficitaire au point de vue de l'acide phosphorique.

Mais les rations ordinaires des habitants des villes et, notamment des Parisiens, ne sont généralement pas aussi simples. Leur régime fait intervenir des viandes diverses dont les richesses en acide phosphorique sont souvent inférieures à celle de la viande de 1re qualité, et rarement supérieures. Dans ces diverses viandes, M. L. Jolly a trouvé :

	Acide phosphorique %		Acide phosphorique %
Bœuf de 2e qualité.	0,045	Porc.	0,216
Veau (cuisse).	0,142	Cervelle de bœuf	0,369
Mouton.	0,114	Cervelle de veau	0,270

Il suffit de citer ces quelques chiffres pour montrer que, bien souvent, nous sommes loin de récupérer, par les viandes consommées, la quantité d'acide phosphorique déjà trop faible que nous avons admise ci-dessus, dans la ration normale de Payen.

Quant au pain, il est loin de présenter toujours la richesse indiquée par M. L. Jolly pour le pain blanc de Paris, car il n'a trouvé lui-même que 0,096 % dans un pain dit riche et 0,094 % dans le pain de munition de la troupe.

D'une manière générale, le pain est d'autant moins riche en acide phosphorique qu'il est plus blanc et plus beau. Voici, en effet, les dosages que nous avons nous-même trouvés dans les produits de la mouture de deux blés de Russie recherchés à cause de leur richesse en gluten :

(1) *Précis théorique et pratique des matières alimentaires*, par A. Payen, 4e édition, page 488.

N° 1. — Blé de printemps de la province de Sébastopol (Crimée).
N° 2. — » de la province de Nicolaïef.

	Acide phosphorique dans 100 kilogrammes de matière à son état normal d'humidité			
	N° 1		N° 2	
Dans le blé entier	0kg,794		0kg,862	
Dans la farine blutée à 65 °/₀	0 ,260	Dans les 4 farines réunies = 0,324	0 ,142	Dans les 4 farines réunies = 0,230
» » de 65 à 68 °/₀	0 ,642		0 ,594	
» » de 68 à 72 °/₀	0 ,640		0 ,849	
» » de 72 à 74 °/₀	1 ,244		1 ,364	
Dans le senille	2 ,458		1 ,797	
Dans le son	2 ,460		2 ,883	

Les farines sont donc d'autant moins riches qu'elles sont plus finement blutées, c'est-à-dire plus blanches. Il en résulte que les pains dits de luxe sont moins phosphatés que ceux qui contiennent les quatre sortes de farines analysées ci-dessus.

La viande et le pain sont donc généralement déficitaires au point de vue phosphorique. Mais nous remplaçons ordinairement une partie du pain par des légumes souvent plus riches, surtout lorsqu'il s'agit des graines de légumineuses (pois, lentilles, haricots, fèves, etc. etc.) Malgré cela, il arrive très fréquemment que les quantités d'acide phosphorique apportées par l'alimentation sont insuffisantes, surtout pour les estomacs débilités qui sont entraînés à réduire plus ou moins leurs rations.

On sait qu'en pareil cas le régime lacté rend de grands services. Cela tient, sans aucun doute, à la richesse du lait en phosphates. Le bon lait de vache contient, en effet, au moins 2 grammes par litre et même, souvent, jusqu'à 2,50 gr. d'acide phosphorique à l'état de phosphates de chaux, de magnésie, de potasse et de fer. Il suffit donc de trois litres de lait, en 24 heures, pour fournir à l'adulte moyen tout l'acide phosphorique nécessaire, et même au-delà.

Le défaut d'acide phosphorique étant une cause certaine, quoique fort peu entrevue jusqu'ici, de beaucoup d'états pathologiques graves, nous avons pensé que, s'il fallait recourir à un régime acide, pour rétablir la composition normale du sang et relever l'acidité de l'urine, l'acide phosphorique convenait mieux que tout autre, puisqu'il pouvait, en même temps, compenser les pertes éprouvées par les organismes plus ou moins débilités.

Au point de vue particulier de l'estomac, l'acide phosphorique ingéré au commencement du repas agit comme eupeptique en produisant, au moyen du chlorure de sodium des aliments, de l'acide chlorhydrique et du phosphate acide de soude, en vertu de l'équation suivante :

$$PhO^5 3HO + NaCl = NaO,2HO,PhO^5 + HCl$$

Il en résulte que l'acide chlorhydrique nécessaire à la digestion est obtenu sans refouler dans le sang du bicarbonate de soude ainsi que nous l'avons précédemment expliqué, et en y faisant, au contraire, pénétrer du phosphate acide de soude qui en diminue l'alcalinité. Au surplus, tant qu'il reste libre, l'acide phosphorique agit comme un puissant antiseptique s'opposant au développement des fermentations qui déterminent, dans l'estomac, la formation des acides organiques.

Toutes ces considérations nous ayant décidé à faire l'essai du traitement de l'hypo-acidité par l'acide phosphorique, nous avons préparé une dissolution de cet acide avec :

Acide phosphorique médicinal	55 gr. = 38 centimètres cubes
Eau distillée pour faire	1 litre.

Cette solution contient 2.50 °/₀, en volume, d'acide phosphorique anhydre (PhO^5) ou 3.45 gr. d'acide orthophosphorique ($PhO^5 3HO$). Une dose de 5 à 10 centimètres cubes (1 à 2 cuillerées à café) de cette solution, prise dans un verre à Bordeaux de vin rouge ou blanc au commencement du repas est parfaitement tolérée par la plupart des estomacs, et, après avoir facilité la digestion, produit un relèvement presque immédiat de l'acidité urinaire.

Si l'on craignait que l'acidité de l'acide phosphorique fût mal tolérée par certains estomacs d'une excessive sensibilité, on pourrait recourir à l'emploi du phosphate acide de soude ($NaO,2HO,PhO^5$) dont la saveur est moins acide et que l'on peut préparer de la manière suivante :

Acide phosphorique officinal	55 gr. = 38 centimètres cubes
Phosphate de soude pur et cristallisé . . .	125 grammes
Eau distillée pour faire	1 litre.

Mais il est à craindre que cette solution, employée aux mêmes doses que la solution d'acide phosphorique, n'ait pas les mêmes propriétés eupeptiques, car elle sera sans action sur le chlorure de sodium des aliments. Elle servira néanmoins à relever l'acidité générale et pourra amener en quelques jours l'estomac à tolérer l'acide phosphorique seul.

Objections. — Mais, dira-t-on, ce n'est pas d'aujourd'hui que l'acide phosphorique est entré dans la thérapeutique. Le Codex donne la formule d'une limonade phosphorique à 2 grammes par litre. Osiecki le recommande contre la métrorrhagie. Magnus Huss le prescrit dans le premier stade du typhus et constate qu'il rend toujours la marche de la maladie plus bénigne. Il a été employé pour acidifier les urines et dissoudre les calculs phosphatiques. Comme tonique stimulant, il a été recommandé dans les catarrhes des muqueuses, la suppuration profuse, la jaunisse,

l'hystérie, l'impuissance virile et le diabète. Hecker et Burdach lui ont attribué des propriétés excitantes sur le système nerveux. Les allemands l'utilisent contre les fièvres. Il entre dans la composition des pilules de Wutzer qui ont été conseillées comme aphrodisiaque, propriété que conteste Rabuteau. Il semble donc que la valeur thérapeutique de l'acide phosphorique ait été largement étudiée, et, si son emploi a été à peu près abandonné, c'est, sans doute, parce qu'il n'a pas répondu, dans la pratique courante, aux espérances qu'il avait fait naître. On a même affirmé que son usage lontemps continué produisait des stéatoses viscérales comme le phosphore.

En fait, nous pouvons affirmer que nous n'avons pas le souvenir de l'avoir vu prescrire une seule fois pendant le cours de notre carrière hospitalière qui a duré trente-cinq ans. Nous pouvons donc affirmer qu'en France il est fort peu utilisé, malgré les précieuses propriétés qui lui ont été attribuées à diverses époques.

Il est possible que les mécomptes attribués à l'acide phosphorique aient été causés par des impuretés du produit ou par un mode d'emploi défectueux. Mais il nous paraît plus probable que leur cause la plus fréquente a été l'ignorance de l'état d'acidité des malades auxquels il a été prescrit.

On conçoit, en effet, que chez les hyper-acides, l'acide phosphorique venant encore augmenter le vice de leur situation, son action n'a jamais dû être que nuisible.

Chez les hypo-acides, au contraire, ses effets ne peuvent qu'être bienfaisants, en rétablissant l'équilibre favorable à la santé. Il est évident, en effet, que, chez ces malades, il ne saurait conserver ses propriétés acides dans le sang, puisque celui-ci contient un excès d'alcalis qui le font passer à l'état de phosphates alcalins non seulement inoffensifs mais essentiellement alimentaires, ainsi que nous l'avons précédemment expliqué. Leurs excès mêmes ne sauraient être nuisibles, car leur élimination est des plus facile par la voie urinaire, s'ils sont dans le sang, ou par la voie intestinale, s'ils sont restés dans le tube digestif.

Avec des dosages suffisamment répétés de l'acidité urinaire, on est assuré de ne jamais faire fausse route dans l'emploi de l'acide phosphorique, tant au point de vue de l'indication qu'à celui des doses à prescrire, puisqu'elles doivent être limitées par le rétablissement de l'acidité normale.

Nous ne pouvons mieux faire, pour démontrer l'efficacité de l'acide phosphorique dans l'hypo-acidité, que de citer notre propre observation.

Auto-observation

Age 64 ans. Taille 1,737m. Poids le 22 août 1897, 85,400kg.

Etat Pathologique. — Dyspepsie acide très ancienne ayant amené successivement une attaque très violente de rhumatisme articulaire aigu en 1860, une entérite chronique pendant plus de vingt ans, de la lithiase biliaire avec coliques hépatiques en 1883, de la gravelle avec coliques néphrétiques en 1885, de la glucosurie intermittente depuis 1889 ainsi que l'œdème des membres inférieurs et de nombreuses bronchites. Attaque de goutte en 1885. Plusieurs attaques de sciatique à diverses époques.

Traitements. — L'acidité stomacale a été constamment combattue par le bi-carbonate de soude pris de deux à trois heures après les repas à la dose de 1 à 3 grammes, suivant l'intensité de la dyspepsie qui n'en a pas moins persisté et existe encore. Les diverses manifestations de la diathèse acide ont été combattues par les traitements généralement recommandés en pareil cas.

Enfin, au mois de juillet dernier, nous nous trouvions en présence d'une recrudescence de la dyspepsie acide, avec affaiblissement général, fort œdème des membres inférieurs, varices, rendant la marche très douloureuse, insomnies et crampes fréquentes pendant la nuit, etc., etc.

C'est alors que ne voulant plus nous contenter de la constatation de l'acidité des urines au moyen du papier de tournesol, nous avons voulu faire des déterminations précises, ce qui nous a amené à reconnaître l'insuffisance des méthodes décrites et à les remplacer par la technique précédemment exposée et consignée dans notre note parue dans les comptes rendus de l'Académie des sciences (séance du 20 décembre 1897).

Ayant constaté, par nos premières analyses, un état évident d'hypo-acidité, nous eûmes l'idée, pour les motifs précédemment indiqués, d'essayer de relever l'acidité de l'urine par l'emploi de l'acide phosphorique pris au commencement des repas, nous réservant, bien entendu, de saturer ensuite l'estomac par le bicarbonate de soude à la fin de la digestion, lorsque cela serait nécessaire, ainsi que nous en avions depuis fort longtemps l'habitude.

Le 11 juillet, avant le traitement, nous trouvons à l'urine du matin : rapport de l'acidité à la densité, R = 2,94. L'acidité est donc inférieure à la normale, provisoirement admise comme se trouvant entre 4 et 5.

Le 13 juillet, nous prenons 5 centimètres cubes de la solution d'acide phosphorique au commencement de chacun des deux principaux repas, soit 0,346gr. $PhO^5.3HO$ dans la journée.

Le 14 juillet, l'urine du matin donne, pour la valeur de R, 4.747, quantité normale avec tendance à l'hyper-acidité.

Pendant la journée du 14 on ne prend pas d'acide phosphorique.

Le 15, l'urine du matin donne R = 3.054, acidité très peu supérieure à celle du 11, avant l'emploi de l'acide phosphorique.

Il était donc éminemment probable que le relèvement du 14 juillet était dû à l'acide phosphorique, ce qui du reste avait déjà été observé, mais utilisé à un tout autre point de vue.

L'usage de l'acide phosphorique fut, par conséquent, repris les jours suivants. Mais l'usage du bicarbonate de soude, qui avait été supprimé le 13 et le 14, juillet dût être repris aussi, à cause des crises d'acidité stomacale se produisant de 2 à 3 heures après les repas. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

Dates	Quantité prise la veille		Valeur de R
	de solution phosphorique	de bicarbonate	
16 juillet.	10 centim. cubes	1 gramme	1,780
17 »	15 »	1 »	2,423
18 »	20 »	1 »	3,360
19 »	20 »	1 »	3,192
20 »	20 »	1 »	2,177
21 »	20 »	2 «	0,840
22 »	20 »	1 »	4,611

On voit que du 16 au 19 les valenrs de R s'élèvent à mesure que l'on augmente les doses d'acide phosphorique. Mais elles s'abaissent ensuite le 19 et le 20 sans cause connue. Le 20, on est obligé de prendre 2 grammes de bicarbonate. Il en résulte pour le 21 au matin, un énorme abaissement de l'acidité qui se relève, le 22 à la normale, malgré l'absorption de 1 gramme de bicarbonate la veille.

A partir du 22, on supprime l'emploi de l'acide phosphorique, et l'on continue à calmer les crises d'acidité stomacale par de bi-carbonate de soude à raison de 1 à 2 grammes par jour.

Les analyses journalières donnent, pour les 9 derniers jours de juillet, des valeurs de R variant de 1,95 à 3,72, avec une moyenne de 3,08.

L'état général devient de plus en plus mauvais, l'œdème des membres inférieurs va croissant, la marche devient très pénible. Il se produit des douleurs vagues dans toutes les articulations et des crampes fréquentes dans les membres inférieurs, pendant la nuit.

Du 1er au 15 août, on reprend l'acide phosphorique à raison de 10 centimètres cubes par jour de la solution à 3,45 $^0/_0$, soit 0,345 d'acide orthophosphorique par 24 heures. Mais, en même temps, l'état de l'estomac oblige à continuer l'usage du bi-carbonate de soude, à raison de 1 à 2 grammes par jour. Les analyses donnent, pendant ces 15 jours, des valeurs de R variant de 2,15 à 4,11 avec une moyenne de 3,24. Les symptômes de cachexie goutteuse relevés ci-dessus sont peu modifiés.

Le 15 août, on part à la campagne, dans le département de Vaucluse, où l'on cesse complètement l'emploi de l'acide phosphorique, afin de voir si, comme les années précédentes, le changement de climat, de régime et d'occupations réussira à modifier la situation dans un sens favorable.

Les analyses sont reprises à partir du 23 août, et donnent jusqu'au 1er septembre des valeurs de R variant de 0,75 à 3,40, avec une moyenne de 1,84. L'hypo acidité n'a donc fait que s'accentuer à cause de l'emploi continué du bicarbonate de soude. Cependant l'état général s'est un peu amélioré, l'estomac fonctionne un peu mieux, ce qui permet une alimentation plus abondante. L'œdème diminue et un peu d'exercice devient possible.

A partir du 1er septembre, on substitue au bi-carbonate de soude le carbonate de chaux pour calmer les acidités d'estomac. Le résultat de ce changement, dont nous avons précédemment indiqué les raisons, est de relever la moyenne des valeurs de R pour les 7 premiers jours de septembre à 4,15, avec un minimum de 1,84 le 3, et un maximum de 5,94 le 6.

Du 8 au 12, on reprend le bicarbonate de soude à raison de 1 gramme seulement chaque nuit. Les analyses donnent les chiffres suivants :

Le 8 septembre	R = 3,69
Le 9 »	1,95
Le 10 »	4,97
Le 11 »	0,61
Moyenne	2,815

Il a donc suffi de reprendre le bi-carbonate de soude pour abaisser de nouveau et fortement l'acidité urinaire. On a, en outre, constaté que l'œdème des membres inférieurs, qui avait complètement disparu pendant la période précédente, a reparu pendant ces quatre jours, et s'est fortement accentué le 11.

A partir du 12 septembre, on prend 1 gr. de carbonate de chaux tous les soirs en se couchant et, pendant la nuit, lorsque l'acidité de l'estomac interrompt le sommeil, ce qui arrive assez fréquemment, quelquefois même deux fois dans la même nuit, on prend 1 gr. de bi-carbonate.

Sous l'influence de ce traitement, du 12 septembre au 1er octobre, les analyses donnent pour

les valeurs de R de 2,25 à 7,46, avec une moyenne de 4,15. On a remarqué que l'œdème disparaît lorsque l'acidité urinaire s'élève et reparaît chaque fois qu'elle s'abaisse au-dessous de 4.

Cependant, l'état général s'est fortement amélioré, à ce point que l'on a pu faire d'assez longues promenades à pied ou en tricycle, dont une de 44 kilomètres en deux traites de 22, dans la même journée, le 24 septembre sur un tricycle de 28 kilogrammes.

Toutefois, la dyspepsie existe toujours et a même plutôt augmenté. On est obligé, en conséquence, d'insister sur l'emploi des alcalins pendant les premiers jours d'octobre, et voici les résultats :

Dates	Quantités absorbées la veille		Valeur de R
	de carbonate de chaux	de bicarbonate de soude	
1er octobre	2,50 grammes	0,00 grammes	1,844
2 »	2,00 »	2,50 »	6,033
3 »	1,00 »	1,00 »	2,106
4 »	2,00 »	0,00 »	2,575
5 »	0,00 »	0,00 »	2,729
			Moyenne 2,854

La dispepsie ayant diminué, on a pu supprimer à peu près les alcalins les jours suivants. (Le 6, il n'y a pas eu d'analyse).

7 octobre	1,00 »	0,00 »	5,414
8 »	0,00 »	0,00 »	5,618
9 »	0,00 »	0,00 »	6,068
10 »	1,00 »	0,00 »	4,213
			Moyenne 5,328

L'œdème a complètement disparu. L'état général est relativement très bon. On revient à Paris où les analyses sont reprises à partir du 13. Instruit par les résultats qui précèdent, nous supprimons définitivement l'emploi du bi-carbonate de soude, et nous n'utilisons plus que le carbonate de chaux pour la saturation de l'acidité stomacale.

A partir du 14, l'œdème ayant un peu reparu, on reprend l'usage de l'acide phosphorique à raison de 5 centimètres cubes de solution à chacun des trois repas, soit 15 centimètres cubes par jour = 0,517gr. d'acide orthophosphorique.

Pendant les 18 derniers jours d'octobre, les valeurs de R ont varié de 3,365 à 7.736, avec une moyenne de 4,948, marquant ainsi une tendance à l'hyper-acidité. L'état général est bon, il n'y a plus d'œdème.

Pendant les 6 premiers jours de novembre, sous l'influence d'occupations très sédentaires et d'une forte bronchite, on constate un certain abaissement de l'acidité avec réapparition de l'œdème des membres inférieurs. Les analyses donnent de 3,119 à 5,175 avec moyenne 4,29.

On porte la dose de solution phosphorique à 10 centimètres cubes à chacun des trois repas, soit 30 centimètres cubes par jour = 1,134gr. d'acide orthophosphorique.

L'acidité urinaire se régularise en se rapprochant de la normale, l'œdème disparaît et la dyspepsie s'atténue à ce point que le carbonate de chaux n'est plus que rarement nécessaire.

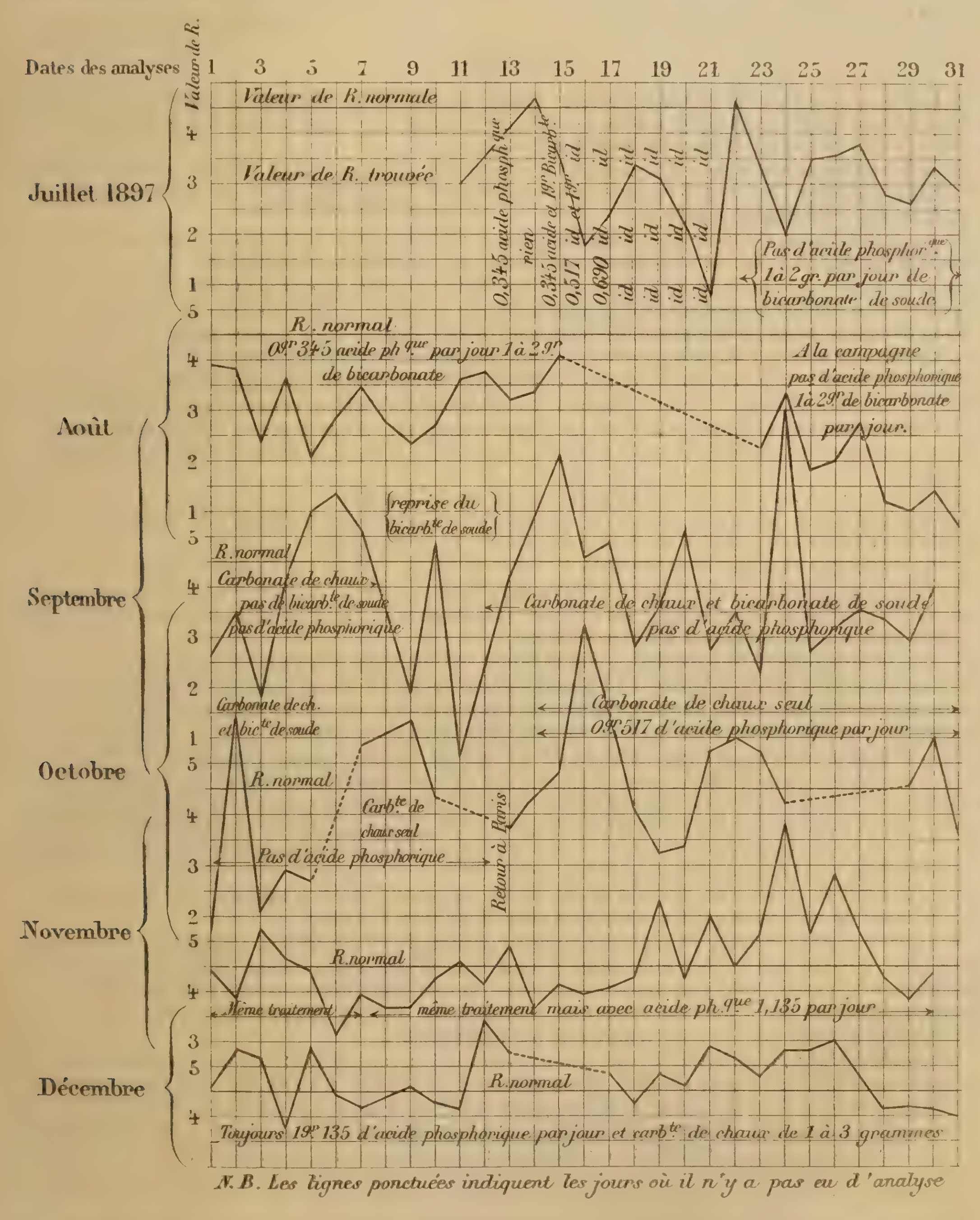
Les analyses donnent, pendant le reste du mois de novembre et le commencement de décembre, les résultats suivants groupés par semaines.

	Valeur de R		
	Minima	Maxima	Moyenne
Du 7 au 14 novembre	3,75	4,88	4,20
Du 14 au 21 id.	3,79	5,75	4,32
Du 21 au 28 id.	4,48	7,24	5,58
Du 28 novembre au 5 décembre	3,87	5,26	4,43
Du 5 id au 12 id.	4,22	5,42	4,51

Pendant cette longue période d'observation, nous avons fait souvent plusieurs analyses dans la même journée, ce qui nous a amené à constater que, sur 63 jours où les analyses ont été faites non seulement sur l'urine du matin mais sur celles de diverses heures de la journée, il est arrivé que la valeur de R s'est élevée dans la journée 35 fois, s'est abaissée 24 fois et, 4 fois seulement, est restée stationnaire. Ces mouvements sont sous la dépendance des digestions plus ou moins acides qui ramènent de l'hyper-acidité chaque fois que, leur acidité restant supportable, on évite l'usage des alcalins. Lorsqu'au contraire on était amené, par l'excès de leur acidité, à l'emploi du

bicarbonate de soude, on observait, sur l'urine rendue une heure ou deux après l'ingestion du médicament, un abaissement plus ou moins marqué de la valeur de R. allant même quelquefois jusqu'à l'alcalinité.

La substitution du carbonate de chaux au bi-carbonate de soude a fait disparaître les grands écarts, surtout lorsqu'on a eu soin de le prendre assez tôt pour éviter le passage des acides de l'estomac dans la circulation.



N. B. Les lignes ponctuées indiquent les jours où il n'y a pas eu d'analyse

Pour mieux faire saisir les mouvements de l'acidité au cours de notre longue observation, nous réunissons toutes nos analyses sur les urines du matin, dans le tableau graphique ci-dessus, sur lequel il suffit de jeter un coup d'œil pour s'apercevoir que les écarts d'acidité tendent à s'atténuer à mesure que le traitement se perfectionne : 1° Par la substitution progressive du carbonate de chaux ou bicarbonate de soude ; 2° Par l'emploi de l'acide phosphorique à doses plus élevées

et d'une façon plus suivie. On voit, en effet, que les tracés des valeurs de R en novembre et décembre se rapprochent beaucoup plus de la normale que les précédents et avec des fluctuations d'une bien moindre amplitude, surtout en décembre.

Au point de vue général, ces résultats nous paraissent établir que la normale que nous avons déduite des analyses de M. Gautrelet peut rendre d'utiles services, en attendant que des recherches beaucoup plus étendues aient permis de la confirmer ou de la modifier pour la rendre plus précise et plus sûre.

Conclusions

1° Le dosage de l'acidité urinaire, tel que nous l'avons décrit, permet de classer les tempéraments défectueux et les malades en deux grandes catégories, les hyper-acides et les hypo-acides, entre lesquels se placent toutes les santés normales ;

2° Les tempéraments défectueux peuvent être corrigés et les maladies peuvent être guéries ou, au moins, fortement amendées en appliquant à chacune de ces catégories un traitement de nature à ramener l'acidité normale ;

3° Le premier soin du médecin appelé dans les cas de maladies chroniques et souvent aussi, de maladies aiguës, doit être de s'enquérir, par le dosage de l'acidité urinaire, de l'état du sujet à cet égard, tant pour fixer son diagnostic que pour arrêter le traitement à appliquer ;

4° La dyspepsie acide, qui est la cause première de la diathèse hyper-acide, doit être calmée au moyen des carbonates de chaux ou de magnésie, pris de deux à trois heures après les repas et le bi-carbonate de soude doit être proscrit de tout traitement par la voie stomacale.

5° La dyspepsie acide ne saurait d'ailleurs être guérie par l'usage des carbonates alcalino-terreux. Ils ne peuvent que la rendre tolérable en saturant les acides formés dans l'estomac, et en éviter les conséquences diathésiques en les transformant en sels neutres et les rendant, par conséquent, incapables, en passant dans le sang, d'en altérer la composition — dans le sens de l'hyper-acidité.

Pour guérir définitivement la dyspepsie acide, il faut étudier les conditions de régime et d'occupations dans lesquelles elle s'est produite, et modifier les habitudes du sujet de façon à réveiller les facultés digestives de l'estomac et abréger la durée des digestions ;

6° L'emploi des alcalins, bi-carbonate de soude et phosphate de soude par la voie intestinale, peut rendre de grands services dans le traitement de la goutte et de toutes les maladies dépendant de la diathèse hyper-acide ; mais il doit être supprimé aussitôt que le dosage de l'acidité urinaire indique des tendances à l'hypo-acidité ;

7° Les tempéraments hypo-acides (lymphatiques et nerveux) peuvent être utilement modifiés par l'usage de l'acide phosphorique ou du phosphate acide de soude pris au commencement des repas. Il importe, toutefois, de supprimer cette intervention ou de la modérer aussitôt que les dosages de l'acidité urinaire indiquent une tendance à l'hyper-acidité ;

8° L'emploi de l'acide phosphorique ou du phosphate acide de soude, permettant de modifier promptement la composition du sang dans le sens du relèvement de l'acidité générale, est un adjuvant nécessaire dans tout traitement des états pathologiques dépendant de la diathèse hypo-acide, alors même qu'il y aurait de la dyspepsie acide. Celle-ci, en effet, sera modifiée dans un sens favorable par les propriétés eupeptiques et antiseptiques de l'acide phosphorique qui relève l'appétit et facilite la digestion.

Si des acidités d'estomac se produisent après les repas, on les traitera par les carbonates de chaux ou de magnésie qui les détruisent sans alcaliniser le sang ;

9° L'acide phosphorique, en relevant l'acidité générale et diminuant l'intensité des combustions, agit comme un puissant tonique et crée un terrain défavorable, sinon absolument réfractaire, aux invasions microbiennes. Il est donc un très utile préservatif de la tuberculose, de la fièvre typhoïde et de toutes les maladies contagieuses qui ne frappent ou, tout au moins, ne prennent de gravité que chez les tempéraments hypo-acides.

10° Enfin l'acide phosphorique n'est pas nouveau en thérapeutique ; mais, son emploi ayant été fait sans qu'on pût se rendre compte par le dosage de l'acidité urinaire des cas dans lesquels il devait être utilisé, il avait donné tantôt de bons et tantôt de mauvais résultats, si bien qu'il avait été relégué au rang des médicaments infidèles, et à peu près abandonné. Nous savons aujourd'hui que l'acide phosphorique est plutôt un aliment qu'un médicament, et que son ingestion ne peut produire de résultats fâcheux que chez les diathésiques hyper-acides que nous savons maintenant reconnaître par l'examen de leurs urines.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

L'« Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation » a introduit dans le commerce sous le nom de *Bordeaux brillant S*, un nouveau colorant pour laine qui fournit en bain acide une nuance vive, rouge bleuâtre d'un ton intermédiaire entre le Bordeaux S et l'Azo-rubis S ; cette couleur égalise bien et résiste à la lumière et au soufrage, ainsi qu'aux acides et aux alcalis, elle donne sur laine avec 0,25 % seulement de colorant une nuance rose foncé et avec 3 % un rouge foncé. Elle teint la soie en bain de savon coupé ; toutefois, ce genre de teinture ne résiste pas à l'eau.

La même maison fabrique depuis quelque temps un *Noir zambèse BR* qui vient compléter sa série de couleurs zambèse avec lesquelles on teint soit directement, soit par diazotation. La teinture directe faite en présence de sel de Glauber ou de sel est d'une nuance bleu foncé résistant aux alcalis et aux acides ; en traitant cette teinture directe dans un bain à 1 % de bichromate de potasse et à 3 % de sulfate de cuivre, elle devient tout à fait résistante à la lumière et au lavage. Lorsqu'on diazote le noir zambèse BR sur la fibre et qu'on copule ensuite avec le β-naphtol, on obtient un bleu noir, avec l'éther amido-naphtol un noir violet, avec la résorcine un noir vert, avec la toluylène-diamine un noir foncé intense. Les nuances obtenues avec le β-naphtol ou avec la toluylène-diamine sont spécialement intéressantes en ce sens qu'elles résistent très bien au lavage ; en passant ensuite ces teintures pendant une demi-heure au bouillon dans un bain à 2 % de sulfate de cuivre et 0,5 % d'acide acétique à 30 %, on obtient une très bonne résistance à la lumière et au lavage.

L'*Actien Gesellschaft* fabrique aussi un noir pour laine qu'elle a introduit dans le commerce sous le nom de *Noir foncé pour laine 2B et 3B* avec lequel on teint au bouillon pendant une heure avec addition de 5 % de bisulfate de soude pour la laine en fil et de 10 % de sulfate de soude, 2 à 3 % d'acide acétique, puis 5 % de bisulfate de soude pour la laine en pièce ; on obtient avec 2 à 3 % de colorant des nuances très foncées.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* fabriquent depuis quelque temps des *Verts d'alizarine-cyanine* G et E en poudre destinés aux mêmes usages que la même couleur en pâte. On teint avec ces matières colorantes en un seul bain acide, ou après mordançage au chrome et à l'antimoine ou au chrome et à l'acide oxalique. Les nuances obtenues sont, au dire des fabricants, d'une résistance très grande à la lumière.

Il en serait de même du *Bleu carmin d'alizarine G* et du *Bleu carmin d'alizarine B en pâte* que les fabricants recommandent spécialement pour la teinture des filés pour tapis. Ces couleurs, qui se distinguent par la clarté des nuances qu'elles fournissent, peuvent être combinées avec les autres couleurs d'alizarine ou d'aniline ; on les emploie en bain acide, et, en suivant les règles habituelles, on obtient des nuances bien égales.

Le *Brun-rouge d'alizarine R* et le *Brun d'alizarine G* sont destinés à fournir en un seul bain des nuances brunes solides. On les emploie pour la teinture en pièce, soit directement, soit après passage au bain de chrome. Si l'on tient à obtenir sur laine filée une nuance résistant bien au foulon, il est nécessaire de chromer après teinture, car la teinture directe laisse à désirer sous le rapport de la résistance au foulon.

On teint donc sur bain additionné de 10 % de sel de Glauber, 2 % d'acide acétique et on épuise complètement par addition de 1 % d'acide sulfurique On peut ensuite ajouter au même bain 1 % de bichromate de potasse et faire bouillir. On peut enfin teindre sur l'un quelconque des mordants de chrome avec addition de 2 à 3 % d'acide acétique.

Des cartes d'échantillons présentées par les *Farbenfabriken vorm, Fried. Bayer et C°* montrent que les couleurs de benzidine trouvent des applications pour obtenir des effets particuliers sur tissus de coton mercerisés. Lorsqu'on teint avec les couleurs de benzidine un tissu soumis à certaines places par impression à l'action de la soude caustique, ces matières colorantes teignent mieux sur les parties ainsi traitées que sur les autres ; on obtient ainsi des effets à deux couleurs, l'une foncée, l'autre claire qui présentent de l'intérêt. Les teintures faites dans ces conditions avec le Brun benzo-nitrol, le Brun foncé benzo-nitrol, l'Orange de toluylène G, le Brun solide direct B, le Noir Pluton, etc., peuvent être ensuite traitées avec la p-nitraniline-diazotée. Ces effets à deux couleurs peuvent aussi être obtenus avec les couleurs basiques.

La même maison désigne sous le nom de *Couleurs benzo nitrol* une série de matières colorantes qui se prêtent à une nouvelle méthode de développement sur la fibre simplifiée et ne demandant que l'emploi de deux bains, le bain de fond et le bain de développement. On peut

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1897, p. 730.

facilement, au moyen de cette nouvelle méthode, terminer une partie en deux heures et demie. Les fabricants signalent encore, parmi les avantages de ce procédé, le fait que l'échantillonnage est simplifié et que la teinture pour une nuance donnée est meilleur marché. Voici du reste ce procédé :

On teint au bouillon pendant une heure dans un bain renfermant par litre :

10 grammes de sel de Glauber crist.
1 gramme de soude calcinée.

On lave et on porte sans sécher dans le bain de développement.

Ce bain est préparé en dissolvant :

1 kilogramme de p-nitraniline dans 2,5 d'acide chlorhydrique à 22° B.
10 » d'eau distillée.

Lorsque la dissolution est complète, on ajoute 15 litres d'eau froide et on laisse refroidir, ou on refroidit avec de la glace cette solution qui laisse déposer sous forme d'une bouillie cristalline jaune, le chlorhydrate de p-nitraniline. Le tout étant refroidi à 12-16°, on y ajoute 1/2 kilogramme de nitrite de soude en solution dans l'eau froide ; la bouillie cristalline se dissout peu à peu, puis on étend avec de l'eau froide à 100 litres. Cette solution peut être conservée dans des baquets en bois pendant quatre à cinq semaines à l'abri de la chaleur. Pour l'emploi on calculera qu'il faut en moyenne en p-nitraniline solide la moitié de la quantité de matière colorante employée. Pour 1 kilogramme de couleur de fond il faudrait 1/2 kilogramme de p-nitraniline ou 50 litres du bain de développement ci-dessus. On ajoute, pour chaque litre de ce bain, avant le développement, 20 grammes d'acétate de soude crist. Pour 10 kilogrammes de coton teints avec 1 °/₀ (= 100 grammes) de matière colorante on emploiera :

5 litres de bain de développement.
100 grammes d'acétate de soude.
200 litres d'eau.

et on manœuvrera une demi-heure à froid. Un excès de bain de développement ne nuit pas, tandis qu'une quantité trop faible risque d'occasionner des taches ou un manque de résistance au lavage. Il est bon de savonner avant de sécher. La résistance au lavage de ce genre de teinture est bonne, celle aux alcalis et aux acides répond au besoin.

Les *Bruns benzo-nitrol G* et *foncé benzo-nitrol N* introduits dans le commerce par les « Farbenfabriken » rentrent dans la catégorie des couleurs dont l'emploi est avantageux par le procédé ci-dessus.

Le *Jaune direct R* de la même maison est une matière colorante substantive pour coton, très facilement soluble, dont les teintures sont solides au lavage, aux alcalis, aux acides et au chlore ; elle résiste moins bien à l'action de la lumière que le *Jaune de chloramine*. On teint au bouillon pendant une heure en bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber ou de sel marin.

Nous signalerons enfin pour mémoire que les Farbenfabriken ont entrepris la fabrication de la *Gallocyanine* en diverses marques et du *Bleu Dauphin* ; l'emploi de ces couleurs est connu de trop longue date pour que nous y revenions aujourd'hui.

Nous avons parlé dans notre précédente revue des *Couleurs lanacyl* de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* ; la série de ces nouveaux colorants pour laine a été depuis augmentée par l'adjonction du *Bleu marine lanacyl 3B* qui donne des teintes plus bleuâtres et plus vives que le bleu marine lanacyl B. On obtient avec 3 °/₀ de colorant une belle nuance bleue très foncée.

La *Manufacture Lyonnaise* a introduit plus récemment sur le marché les *Lanafuchsines SG et SB* qui sont également des colorants pour laine présentant, d'après les fabricants, un intérêt spécial pour la teinture de la laine en pièces et en flottes. Comme leurs noms l'indiquent, ce sont des rouges ; ils se distinguent par la grande facilité avec laquelle ils unissent en bain acide ainsi que par leur solidité à la lumière, au soufre et aux alcalis ; ils ne déchargent pas au frottement et ne changent de nuance ni à la sèche, ni au décatissage. On teint avec ces colorants au bouillon sur bain additionné de 10 °/₀ de bisulfate de soude. La série des *Violets formyl* a été augmentée des marques 6B et 10B avec lesquelles on teint aussi au bouillon en bain acide. Ces violets facilement solubles unissent bien et résistent aux alcalis, au lavage et au foulon ; ils s'emploient soit pour la teinture de la laine, soit pour celle des tissus mi-laine, de la soie, du cuir et du papier. La marque 10B constitue un violet très bleu qui à 2 °/₀ de colorant donne une nuance vive et très nourrie. Avant de quitter les couleurs pour laine nous signalerons encore le *Brun anthracène acide N* qui donne directement sans aucun nuançage des bruns bien francs se distinguant par une grande vivacité.

On teint avec ce colorant sur mordant de chrome ou on traite au chrome après teinture.

Les fabricants considèrent la résistance de cette couleur au foulon, aux acides et au décatissage comme excellente ; comme solidité à la lumière la nouvelle marque n'est que très légèrement inférieure au brun anthracène acide R dont la solidité à la lumière serait tout à fait remarquable. Avec 1 °/₀ de colorant on obtient un joli brun rougeâtre.

La *Manufacture Lyonnaise* a réuni dans une brochure illustrée de nombreux échantillons tout ce qui concerne la teinture du coton et du lin avec son *Bleu diaminogène* soit seul, soit en combinaison avec le *Bleu azo-diamine* comme substitut d'indigo. Nous ne pouvons que renvoyer le praticien à la brochure en question dans laquelle il trouvera les chapitres suivants : Teinture des tissus de coton et de lin au jigger, à la cuve, au foulard ; teinture du coton et du lin en flottes ; nuançage des teintes faites au bleu diaminogène à l'aide des colorants basiques ; teinture du coton en bourre au chaudron ou autres récipients ouverts et sur appareils mécaniques ; teinture en canettes et en bobines ; articles d'impression (formules de rongeants) ; impression en noir d'aniline sur fond de bleu diaminogène.

Nous trouvons réunis dans une courte préface les avantages que présentent, d'après les fabricants, les teintures faites avec le colorant en question, qui seraient les suivants : « Ces teintures possèdent une solidité à la lumière tout à fait remarquable et ne déchargent absolument pas au frottement. Comme solidité au lavage elles sont supérieures à l'indigo, en ce sens que leur nuance ne change presque pas, même lorsqu'on les soumet à des lavages énergiques et répétés. Le léger azurage du coton blanc qui se produit au lavage n'a donné lieu à aucun inconvénient dans la pratique. »

Le prix de revient des teintes est sensiblement plus réduit que celui des bleus à l'indigo.

Le bleu diaminogène traverse parfaitement les tissus les plus serrés et laisse à la fibre toute sa souplesse naturelle, qualité d'une importance capitale pour la teinture du coton en bourre ; le coton en bourre teint au bleu diaminogène se file avec une remarquable facilité.

Pour obtenir avec le bleu diaminogène des nuances plus rougeâtres et plus foncées, on peut le nuancer avec le bleu azo-diamine 2R, colorant dont les qualités principales égalent celles du bleu diaminogène et qui est également très solide à la lumière, sans cependant atteindre entièrement sous ce rapport le bleu diaminogène.

Une autre publication très importante de la *Manufacture Lyonnaise* intitulée *Les couleurs diamine dans la teinture des tissus mi-laine*, donne tous les renseignements voulus sur cet emploi particulier des couleurs diamine qui se généralise de plus en plus. On y passe d'abord en revue les colorants les plus intéressants pour la teinture des tissus mi-laine en indiquant leurs qualités caractéristiques pour ce genre d'application. Puis, après avoir signalé les principes généraux à observer pour la teinture des tissus mi-laine, on examine les applications spéciales pour chacun des principaux genres de tissus. Enfin, de nombreux échantillons teints des différents genres de tissus montrent les résultats obtenus d'après les observations et recettes qui précèdent.

Comme annexe à la grande publication sur « les Couleurs diamine » dont nous avons parlé dans une de nos précédentes Revues, la *Manufacture Lyonnaise*, dans une brochure accompagnée d'une carte d'échantillons, attire l'attention de ses clients sur un *nouveau procédé de développement (procédé de copulation) des couleurs diamine sur la fibre.* Ce procédé consiste comme celui dont nous avons parlé a l'occasion des Farbenfabriken, à teindre d'abord avec les couleurs diamine, puis à passer cette teinture dans un bain contenant la solution d'un composé diazoïque et en particulier de p-nitraniline diazotée. Pour faciliter l'application de ce procédé, la *Manufacture Lyonnaise* livre sous le nom de *Nitrazol* la diazo-p-nitraniline qu'il suffit de dissoudre dans l'eau froide pour obtenir un bain diazoïque pouvant servir immédiatement. Les colorants qui conviennent le mieux pour l'emploi de ce procédé sont les *Noirs jais diamine*, le *Noir oxy-diamine SOOO*, les *Bruns diamine*, le *Diaminogène extra*, la *Primuline*, l'*Orangé brillant direct R*, le *Jaune solide diamine A*, etc. Il faut ajouter à cette liste un nouveau produit, le *Noir nitrazol-diamine B* qui teint à 3 % de colorant et traité comme il vient d'être dit, fournit sur coton un noir qui peut être sensiblement embelli par une légère addition de bleu méthylène au bain de copulation ; ce noir serait d'une grande solidité.

Le procédé de copulation ci-dessus offre aussi de l'intérêt pour la teinture en pièces, ainsi qu'en fait foi un carnet renfermant quelques nuances courantes obtenues à l'aide de ce procédé sur velours de coton ainsi que sur des tissus de coton mercerisés. Sur velours de coton, on obtient avec des proportions de colorants relativement faibles (4 à 5 %) des nuances très nourries et brillantes.

La *Manufacture Lyonnaise* utilise aussi, pour les couleurs diamine, la propriété qu'elles ont de donner sur tissu préparé à la soude caustique des nuances bien plus nourries que sur tissu non préparé. On obtient ainsi des effets intéressants que nous avons du reste déjà signalés dans cette Revue. On imprime d'abord le tissu de coton avec la couleur à la soude caustique au moyen de :

2kg,500 gomme adragante à 65 %.
0kg,500 leiogomme.
3kg,000 soude caustique à 40° B.

Ensuite on sèche à une température modérée, puis on lave et on teint de la façon habituelle, soit au jigger, soit au foulard ou encore à la cuve. Il faut seulement avoir soin de teindre le plus rapidement possible ; en général, il suffit de teindre pendant une demi-heure, un quart d'heure à froid et un quart-d'heure à chaud ; en travaillant au foulard, deux passages pour les nuances

claires et quatre pour les nuances foncées suffisent. De très jolis échantillons montrent les effets nouveaux que l'on peut obtenir par cette méthode, soit sur tissu soit sur fil.

Toutes les publications que nous venons de signaler, d'une exécution matérielle qui ne laisse rien à désirer, font honneur à la *Manufacture Lyonnaise* qui ne néglige rien pour fournir à ses clients tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin pour l'emploi de ses colorants.

Le *Bleu diaminéral R*, de la même maison, est un colorant direct pour coton, ainsi désigné pour indiquer que le traitement après teinture aux sels minéraux s'y applique ; ce traitement, comme on le sait, a pour but d'augmenter la solidité au lavage et à la lumière. On teint au bouillon avec addition de :

1 gramme de carbonate de soude
10 » de sulfate de soude

par litre pour les nuances claires et le double pour les nuances foncées. Le traitement après teinture se fait, pour le coton en flotte et en bourre, avec :

1 à 2 % de sulfate de cuivre
1 à 2 % de bicarbonate de potasse
1 % d'acide acétique

et pour le coton en pièces, avec :

1 à 3 % de sulfate de cuivre.

Voici les réactions principales des matières colorantes nouvelles dont nous avons eu échantillon nature entre les mains :

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	de lessive de soude en excès	de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bordeaux brillant S	Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation	Poudre rouge	Rouge	Pas de changement	Jaunit très légèrement puis précipite	Pas de changement	Bleu
Noir Zambèse BR	»	Poudre noir-brun	Bleu	Violette légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleu vert
Noir foncé pour laine 2B	»	Poudre brune	Violet rouge	Précipite en flocons bleus	Bleuit, puis précipite	Bleuit légèrement	Violet gris bleu
3B	»	»	»	»	»	»	»
Vert d'alizarine-cyanine E en poudre	Farbenfabriken vorm. Friedr Bayer et Cᵒ	Poudre noir vert	Bleu vert	Verdit légèrement	Pas de changement	Pas de changement	Gris bleu
Brun rougeâtre d'alizarine R		Poudre brune	Brune	Jaunit et se décolore, puis précipite	Rougit	Pas de changement	Brun rougeâtre
Brun d'alizarine G	»	»	»	Pâlit, puis précipite	Rougit, puis précipite	»	Violet bleu
Brun Benzo-Nitrol	»	Poudre verdâtre	»	Violette et précipite	Rougit légèrement et précipite	Rougit très légèrement	Bleu gris
Jaune direct R	»	Poudre rouge jaune	Jaune	Brunit	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun rouge
Bleu marine Lanacyl 3B	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre noire	Violet bleu	Rougit légèrement	Précipite	Pas de changement	Vert
Lanafuchsine SG	»	Poudre rouge brun	Rouge un peu jaune	Pas de changement	Jaunit	Pas de changement	Rouge jaune
SB	»	»	Rouge moins jaune	»	»	»	Rouge violacé
Noir Nitrazol diamine B	»	Poudre noire	Violet brun	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu
Bleu Diaminéral R	»	»	Bleu	Pas de changement, puis précipite	Rougit	Pas de changement	Bleu
Brun d'Anthracène acide N	»	»	Brun	Rouge	Pas de changement	Devient plus foncé et plus brun	Vert grisâtre
Violet Formyle 6B	»	Poudre violette	Violet très bleu	Vert	Pas de changement, puis précipite en flocons violets	Pas de changement	Jaune
10 B	»	»	Bleu	»	»	»	Vert jaunâtre

Nous terminons en extrayant de la *Färber-Zeitung* du docteur Adolf Lehne (1897, p. 138) les données suivantes sur la solidité à la lumière d'un certain nombre de matières colorantes dont il a été question dans nos revues précédentes :

Solidité a la lumière
de quelques matières colorantes nouvelles

Dénomination	Renvoi au Moniteur Scientifique	Durée de l'exposition à la lumière	Observations
		Sur Fibres animales	
Jaune d'alizarine 3G	1895, p. 825	180 jours, octobre avril	Pâlit un peu
Jaune solide au chrome GG	1896, p. 252	40 jours, mars-avril	Un peu plus clair et un peu plus terne
Idem R	1896, p. 252	40 jours, Mars-avril	Un peu plus clair et moins rougeâtre
Bleu naphtol R	1897, p. 196	20 jours, août-septembre	Plus clair et plus terne
Double ponceau 4R	1897, p. 193	30 jours, octobre	Beaucoup plus terne
		Sur Fibres végétales	
Noir Benzo au chrome N	1895, p. 825	35 jours, mars-avril	Beaucoup plus clair et plus terne
Idem, traité ensuite au bichromate de potasse et sulfate de cuivre	» »	20 jours, août-septembre	Sans changement après 10 jours ; un peu plus clair après 20 jours.
Erika 4GN	1897. p. 193	20 jours, août-septembre	Plus clair, la nuance reste brillante.
Bleu columbia solide GG	1896, p. 252	60 jours, janvier-mars	Pâlit beaucoup
Méthylindone R	1896, p. 252	60 jours, janvier-mars	Presque sans changement
Naphtindone BB	» p. 251	» »	Beaucoup plus clair
Rouge brillant de Rhoduline	» p. 250	18 jours, mars	Pâlit beaucoup
Noir Zambèse D	» p. 574	12 jours, mars-avril	Un peu plus clair, peu de changement
Brun direct solide B	» p. 573	6 jours, mai	Plus clair
GG	» »	»	»
Brun bronze direct	» »	»	Beaucoup plus clair
Rouge columbia 8B (nuance claire)	» p. 574	»	Beaucoup plus clair et plus jaune
Id., moins foncée	» »	»	Passablement plus clair et plus jaune
Bleu indigo nouveau F	» »	20 jours, août-septembre	Presque pas de changement après 10 jours, un peu plus clair après 20 jours.
Brun Benzo au chrome R	1897, p. 192	20 jours, août-septembre	Pâlit fortement
Le même, traité au bichromate et au sulfate de cuivre.	» »	20 jours, août-septembre	Un peu plus clair
Brun Benzo au chrome G	» »	» »	» »
Le même, traité au bichromate et au sulfate de cuivre.	» »	» »	Presque sans changement
Jaune columbia	1897. p. 193	20 jours, août-septembre	Sans changement après 10 jours, un peu plus clair après 20 jours.
Noir Benzo solide teinture en gris	1897, p. 192	» »	Pâlit fortement
Le même, diazoté et copulé avec la toluylène-diamine.		» »	Un peu plus clair
Bleu Érié GG	» »	120 jours, novembre-février	Pâlit
Le même, traité au sulfate de cuivre		» »	Pâlit un peu
Brun cachou FK	» »	120 jours, novembre-février	Passablement plus clair
Le même, traité au sulfate de cuivre		» »	Un peu plus clair
Noir columbia au chrome BB	» »	» »	Un peu plus clair
Le même, traité au bichromate et au sulfate de cuivre.		» »	Sans changement

SUR L'HYDROGÈNE NAISSANT

Par **M. D. Tommasi.**

Depuis plusieurs années (1) je m'occupe de la question de savoir si les propriétés réductrices particulières à l'hydrogène, lorsqu'il sort d'une combinaison, sont dues à un état allotropique de l'hydrogène, tel que l'état naissant, ou bien à l'hydrogène ordinaire se trouvant dans de nouvelles conditions thermiques.

J'ai étudié la plupart des réductions opérées par l'hydrogène et que l'on attribue généralement, mais à tort, à son état naissant, telles que :

La réduction du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent ; de l'acide chlorique et des chlorates ; du perchlorate de potassium ; des azotates, etc.

Voici en résumé les résultats que j'ai obtenus :

1° Du chlorure d'argent en suspension dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique a été traité par l'amalgame de sodium. L'expérience, qui a duré quarante minutes, a été faite dans l'obscurité. Le chlorure d'argent est resté parfaitement blanc, et par conséquent n'avait subi aucune réduction ; le liquide séparé du chlorure d'argent ne contenait, d'ailleurs, aucune trace de chlorure de sodium. Il en est de même du bromure et de l'iodure d'argent. D'autre part, un courant électrique peut décomposer le chlorure d'argent en suspension dans l'eau acidulée. Comment peut-on, dès lors, expliquer que le chlorure d'argent, qui résiste à l'action de l'hydrogène naissant provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium, puisse être réduit par l'hydrogène également naissant qui provient de la décomposition de l'eau par la pile ?

2° Une solution saturée de chlorate de potassium a été acidulée par de l'acide sulfurique, puis partagée en deux parties. L'une fut traitée par le zinc, l'autre par l'amalgame de sodium ; on arrêta la réaction en même temps, quand il y avait encore de l'amalgame de sodium et du zinc, et que l'acide sulfurique n'était pas encore complètement neutralisé. Les deux solutions furent filtrées et additionnées d'azotate d'argent. La solution qui avait été traitée par le zinc donna lieu à un précipité très abondant de chlorure d'argent, tandis que l'autre solution, qui avait été traitée par l'amalgame de sodium, resta parfaitement limpide. L'acide chlorique et les chlorates de sodium, de baryum, de cuivre, de plomb et de mercure ne subissent aucune réduction de la part de l'amalgame de sodium, que l'on opère en solution neutre, alcaline ou acide. L'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau n'est pas non plus apte à désoxyder le chlorate de potassium.

3° Une solution de perchlorate de potassium, chimiquement pur, fut soumise à l'action de divers agents réducteurs ; voici les résultats obtenus :

(a) Le perchlorate traité à la température ordinaire par du zinc et de l'acide sulfurique dilué ne se transforme pas en chlorure, même si l'on opère à chaud ;

(b) Le magnésium et l'acide sulfurique dilué ne réduisent le perchlorate ni à froid ni à chaud.

(c) Une certaine quantité de perchlorate fut dissoute dans une solution concentrée et bouillante de sulfate de cuivre ; on plongea dans cette solution un morceau de zinc, aussitôt une violente réaction se produisit avec un vif dégagement d'hydrogène, mais le perchlorate n'éprouva pas de réduction. Le perchlorate ne se réduit pas non plus lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium, par le zinc et la potasse à chaud, etc., en un mot, par les principaux agents de réduction que l'on emploie ordinairement.

Or, ce perchlorate qui n'éprouve aucune réduction, quoiqu'il se trouve en présence d'hydrogène naissant, se transforme aisément en chlorure par l'action d'un composé qui ne dégage pas d'hydrogène, l'hydrosulfite de sodium.

Bien que, dans l'action du zinc sur le bisulfite de sodium (2), il ne se dégage pas d'hydrogène, admettons, au contraire, qu'il s'en produise.

Mais alors, comment pourrait-on expliquer que ce même perchlorate, qui n'éprouve aucune réduction de la part de l'hydrogène naissant provenant d'un grand nombre de réactions, puisse être réduit par l'hydrogène qui se dégagerait par l'action du zinc sur le bisulfite de sodium ?

Et pourquoi l'hydrogène naissant, provenant de l'action de l'acide sulfurique dilué sur le zinc, réduit-il le chlorate de potassium et n'a-t-il aucune action sur le perchlorate ?

Dans ces deux derniers cas, n'est-ce pas toujours de l'hydrogène à l'état naissant qui se dégage, et le milieu dans lequel il se produit n'est-il pas le même ?

4° Une solution de sulfate de nickel, même très diluée, additionnée de potasse et de cyanure de potassium acquiert une belle teinte rouge par l'action du zinc, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Si, dans cette expérience, on remplace le zinc par le magnésium ou mieux encore par le couple magnésium-platine, on observe toujours le dégagement d'hydrogène, mais la coloration rouge ne se produit plus. D'autre part, le cyanure double de potassium et de nickel électrolysé se colore en rouge au pôle négatif.

(1) *Comptes rendus de l'Institut des Sciences* de Milan, 1877.
(2) Réaction qui donne naissance à l'hydrosulfite de sodium.

De deux choses l'une : ou le composé rouge est produit par le métal, ou bien par l'hydrogène naisssant.

Dans le premier cas, la teinte rouge ne devrait pas se produire par l'action de l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau, et, dans le second cas, elle devrait se manifester, puisque l'hydrogène dégagé par le couple magnésium-platine est tout aussi bien naissant que celui développé par le zinc ou le courant électrique.

5° S. Kern a observé qu'en faisant réagir le magnésium sur le chlorure ferrique il se produit de l'hydrate ferrique. La note dans laquelle se trouve cette observation a été publiée par le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (tome 26, p. 338), mais la rédaction de ce bulletin a eu soin d'ajouter : « qu'il ne paraît pas probable qu'il se produise de l'hydrate ferrique, alors qu'il y a dégagement d'hydrogène, à moins qu'il n'y ait intervention de l'air ».

J'ai répété cette expérience en opérant à l'abri de l'air et en employant de l'eau préalablement bouillie ; mais les résultats que j'ai obtenus ont été toujours identiques à ceux de Kern. Il en est de même en substituant au magnésium l'amalgame de sodium.

6° D'après les expériences de Stahlschmidt, l'hydrogène naissant qui provient de la décomposition de l'eau par le zinc en poudre transforme l'azotate de potassium en azotite, le cyanure rouge en cyanure jaune, réduit l'iodure et les iodates, mais ne réduit pas les chlorates.

7° De Wilde a constaté que tandis que l'amalgame de sodium réduit le bromate de potassium, il n'a aucune action sur le chlorate.

Dans ce dernier cas, comme dans les précédents, n'est-ce pas toujours de l'hydrogène à l'état naissant qui se dégage ?

Si donc les propriétés de l'hydrogène naissant étaient inhérentes à cet état allotropique de ce gaz, on devrait obtenir toujours les mêmes réactions ; mais les expériences que je viens de citer, et bien d'autres que je passe sous silence, prouvent au contraire que le pouvoir réducteur de l'hydrogène naissant varie selon la réaction chimique qui l'a produit. Et si ce gaz, à l'état naissant, est doué d'une plus grande affinité qu'à l'état ordinaire, cela tient uniquement à ce que l'hydrogène, au moment où il sort d'une combinaison, se trouve accompagné de toute la quantité de chaleur qui s'est produite pendant sa mise en liberté

Par conséquent, hydrogène naissant est synonyme de $H + cal$. Et les différences que l'on observe entre l'hydrogène provenant de diverses réactions chimiques, tiennent à ce que ces réactions ne développent pas la même quantité de chaleur.

En effet, si l'on représente l'hydrogène naissant par cette formule $H + \alpha$ (α désignant la chaleur dégagée par la réaction chimique qui produit l'hydrogène) on aura pour α les valeurs suivantes :

Réactions chimiques	Chaleurs dégagées (α)
SO^4H^2 + Aq. + Zn.	38 cal.
SO^4H^2 + Aq. + Cd.	23,8
SO^4H^2 + Aq. + Mg	112,0
2ClH + Aq. + Zn	34,2
2BrH + Aq. + Zn	34,2
Amalgame de sodium + Aq.	112,0

Comme l'on voit, la valeur de α varie pour chaque réaction chimique, et par conséquent l'hydrogène sera d'autant plus actif que la valeur de α sera plus grande, pourvu que *la réaction entre l'hydrogène et le corps à réduire ou à hydrogéner puisse être commencée* (1). Il est cependant des cas où la réduction n'est pas due à $H + cal.$, mais bien à un métal ayant servi à dégager l'hydrogène ($M + cal.$). Tel est le cas de la réduction du chlorate de potassium par le zinc et l'acide sulfurique étendu ou par l'électrolyse de sa dissolution avec une anode en zinc.

En effet, lorsqu'on électrolyse une solution de chlorate de potassium additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient, suivant la nature de l'anode, une oxydation ou une réduction du sel.

Électrodes en platine.— Formation de perchlorate à l'anode, sans trace de chlorure à la cathode.

Cathode en platine et anode en zinc. — Formation de chlorure de potassium à l'*anode seulement*, mais pas trace à la cathode.

La réduction du chlorate, dans ce cas, ne peut pas être attribuée à l'hydrogène, mais au zinc, lequel s'unirait à l'oxygène du chlorate pour former de l'oxyde de zinc suivant l'équation :

$$ClO^3K + 3Zn = ClK + 3ZnO.$$

J'ajouterai, en terminant, que M. Joannis, dans son *Cours de chimie* paru récemment, a bien voulu dire un mot de la théorie que j'ai donnée de l'hydrogène soi-disant naissant ($H + cal.$). Seulement il a oublié, sans doute, de citer mon nom. Je suis persuadé que dans une prochaine édition, ce savant voudra bien réparer cette légère omission.

---

(1) Dans une prochaine note je montrerai que, sans cette clause, le principe du travail maximum est complètement faux.

SUR LES HUILES D'OLIVE DE DOURO (PORTUGAL)

Par M. **A. J. Ferreira da Silva**, directeur du laboratoire municipal de Porto.

M. Ernest Milliau faisait connaître, il y a dix années, que la réaction de Baudoin et de Latit avec l'acide chlorhydrique sucré, pour reconnaître la présence de l'huile de sésame dans l'huile d'olive, pouvait donner lieu à des erreurs avec les huiles d'olive parfaitement pures, attendu que quelques-unes de ces huiles donnent des colorations roses ; et il a montré que la coloration rose provient de la matière colorante contenue dans la partie aqueuse qui s'écoule, en même temps que l'huile, de la pulpe du fruit soumise à l'action de la presse (1).

Pour éviter ces erreurs, il a proposé d'opérer, non sur l'huile, mais sur les acides gras de saponification, bien déshydratés par évaporation à 110° ; dans ces conditions, le réactif de Baudoin reste absolument incolore avec les huiles d'olives pures, et devient rose avec celles qui sont fraudées à l'huile de sésame.

Après cette note de M. Milliau, divers chimistes ont indiqué certaines huiles donnant la réaction suspecte avec l'acide chlorhydrique sucré ; M. Domergue, entre autres, a indiqué les huiles de Sousse (Tunisie) et de Kabylie (Algérie) comme donnant la dite réaction (2), et MM. Villavecchia et Fabris ont trouvé la même particularité dans les huiles d'olive italiennes de Bari, Brindisi et Lecce (1892).

Ayant eu tout récemment l'occasion d'étudier quelques huiles d'olive qui se trouvaient à l'Exposition industrielle du Palais de Cristal de Porto, j'ai reconnu moi-même que les meilleurs échantillons d'huiles d'olive de la province de Douro, auxquelles ont été décernées les plus hautes récompenses, se comportent au réactif Baudoin comme celles d'Algérie et de Tunisie.

Voici les résultats de l'analyse sommaire de deux échantillons, dont l'un, sous le numéro 1, est de la « quinta do Cachão » de M. Affonso Cabral (Douro supérieur) ; l'autre, sous le numéro 2, de la « quinta do Castellinho », de M. Ferreira Muase (Haut-Douro).

		N° 1	N° 2
Densité à 15° C		0,917	0,917
Aréomètre thermique de Pinchon	Aréomètre	22	21
	Thermomètre	21	21
Indice d'iode		83,3	86,1
Saponification sulfurique	absolue	36	36
	relative	87	87
Acides gras libres		0,99	1,04

Caractères organoleptiques. — Huiles d'olive parfaitement limpides, de couleur jaune d'or, de saveur agréable et odeur presque nulle.

Les essais faits avec les acides anhydres n'ont donné absolument aucune coloration rose.

Mes essais sur les huiles d'olive de Douro confirment donc complètement les résultats obtenus par M. Milliau (3).

Voici maintenant un fait qui me paraît utile à signaler.

Si, au lieu du mélange d'acide chlorhydrique et de sucre, on opère avec l'acide chlorhydrique et le pyrogallol, comme M. Toches l'a proposé (4), il n'y a aucune réaction anormale avec les huiles nommées ci-dessus ; on obtient la couleur jaune des huiles pures, soit en opérant sur les huiles, soit sur les acides gras anhydres qu'on en retire par saponification.

Le réactif de Toches paraît donc plus sûr que celui de Baudoin pour déceler la présence de sésame dans les huiles d'olive.

Quoiqu'il en soit, j'estime que, en matière de pureté des huiles, on ne peut se dispenser de contrôler les réactions colorées par la détermination des constantes chimiques et physiques, qui, elles seules, peuvent préciser le jugement.

(1) *Moniteur scientifique*, 4e *série*, tome II, 1re partie, 1888, p. 367-368.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 5e *série*, t XXIII, 1891, pag 54.
(3) Cette notice était écrite, lorsque M. Lima Alves, chimiste à l'École Polytechnique de Lisbonne, m'a indiqué que quelques huiles d'olive de la province d'Alemtejo donnent aussi la réaction suspecte avec l'acide chlorhydrique sucré.
(4) On prépare le réactif de Toches avec 2 grammes de pyrogallol et 30 grammes d'acide chlorhydrique ; on agite 15 grammes d'huile avec un poids égal du mélange précédent ; après repos et séparation nette des deux couches huileuse et acide, on décante cette dernière, qu'on chauffe pendant cinq minutes. Avec les huiles de sésame on obtient des couleurs rouges pourpres.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Sur le rôle des additions de sel marin dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Par **M. Konrad W. Jurisch.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, nos 21 et 22.)

Il faut bien reconnaître aujourd'hui que M. Ernest Solvay et son frère Alfred Solvay, mort en 1894, ont doté l'industrie chimique d'un procédé vraiment remarquable, tant au point de vue de l'idée première qui les a guidés dans leur invention que des résultats pratiques qu'ils ont su en tirer. On peut dire, jusqu'à un certain point, que les fabriques de soude Solvay constituent, à l'heure actuelle, une part considérable du patrimoine industriel des pays qui les possèdent, et l'intérêt qui lie toutes ces fabriques entre elles est tellement puissant, que toute amélioration apportée au fonctionnement de l'une d'elles est aussitôt mise à profit par toutes les autres.

Il n'en reste pas moins vrai que, dans le public, et même dans le monde scientifique directement intéressé à cette branche de l'industrie, on ne sait jusqu'à présent que fort peu de choses sur le procédé Solvay, ou du moins sur les détails de son application. J'ai donc cru intéressant de publier ici quelques renseignements puisés à bonne source sur un point spécial de cette fabrication : je veux parler du rôle que joue l'addition de sel marin dans les tours de carbonatation.

Le principe est le suivant : A mesure que le bicarbonate de soude se précipite par injection d'acide carbonique dans la saumure ammoniacale, l'eau-mère devient apte à dissoudre de nouvelles quantités de sel marin. Si, donc, on ajoute du sel marin solide pendant la carbonatation [1], on réalise d'une façon très simple le moyen d'augmenter la production de bicarbonate de soude dans le même temps et dans le même espace.

L'addition de sel marin solide pendant la carbonatation semble avoir été mentionnée pour la première fois par William Gossage (Brevet anglais, nc 422, année 1854). A la page 10 du mémoire descriptif accompagnant sa demande de brevet, l'auteur indique l'emploi d'une solution saturée de sel marin qu'il additionne de bicarbonate d'ammoniaque solide, ou bien (page 11), d'une solution saturée de sesquicarbonate ou de bicarbonate d'ammoniaque qu'il traite de la manière suivante Ici, je cite textuellement :

« J'ajoute du sel marin ordinaire à cette solution, dans la proportion d'environ 60 parties de sel pour 16 parties d'ammoniaque que contient le liquide. Je fais ensuite une nouvelle addition de sel marin, de manière à porter la quantité totale de sel dans le mélange à un tiers de la quantité totale d'eau contenue. J'appelle tout particulièrement l'attention sur cette dernière addition de sel marin. »

Il y a, sans doute, plusieurs façons d'entendre ce verbiage. Quant à moi, je me refuse à y trouver la preuve que Gossage ait réellement ajouté du sel marin solide pendant la carbonatation, en vue de saturer à nouveau la saumure appauvrie en chlorure par suite de la précipitation continue du bicarbonate de soude. Et, en fait, il faut bien reconnaître que Gossage n'a jamais précisé ce but en termes clairs. Le carbonateur dont il donne la description était un trommel rotatif fort mal approprié à l'introduction de sel marin pendant la carbonatation ; d'ailleurs, Gossage n'a fourni aucune indication sur la manière dont il pratiquait cette introduction.

En faisant une première addition de sel marin à la solution saturée de bicarbonate d'ammoniaque, Gossage obtenait un mélange en proportions sensiblement équivalentes de AzH^3 et NaCl. Il se déposait déjà, dans ce mélange, une certaine quantité de bicarbonate de soude, tandis que les impuretés du sel marin, principalement constituées par des sels de chaux et de magnésie, se précipitaient également. La solution devenait donc apte à dissoudre de nouvelles quantités de sel marin, et c'est alors que l'on procédait à la seconde addition. Immédiatement après commençait l'opération au trommel, c'est-à-dire l'introduction de gaz ammoniac, qui avait pour effet de redissoudre une partie du bicarbonate de soude, suivie d'une injection d'acide carbonique qui constituait la carbonatation proprement dite. Et ces dernières phases s'accomplissaient jusqu'à la fin sans nouvelle addition de sel marin.

Ernest Solvay a indiqué le but des additions de sel marin et les moyens pratiques de les réa-

---

(1) Si puérile que puisse sembler ma remarque, je rappelle que le mot *carbonatation* indique la transformation du sel marin en bicarbonate de soude. et finalement en carbonate. Le mot propre est donc *carbonatation*, et non *carbonisation* qui indiquerait une transformation problématique en *charbon*. L'emploi impropre du mot *carbonisation* par les Anglais et les Allemands ne s'explique que par le sens des termes « *act or effect of charring* » et « *Verkohlung* » qui désignent cette opération. La langue française, avec la lucidité qui lui est propre, distingue nettement entre « *transformer en carbonate* » et « *transformer en charbon,* » ce qui supprime toute ambiguité (*Note de l'auteur*).

liser dans le brevet français n° 111842 du 8 mars 1876 et dans le brevet anglais n° 1904 du 5 mai 1876. Il s'exprime ainsi :

« J'ai remarqué que la saumure ammoniacale devient apte à dissoudre de nouvelles quantités de sel marin dès qu'on y a injecté une quantité plus ou moins grande d'acide carbonique. En partant de ce principe, j'ai imaginé un procédé permettant d'obtenir, avec un même volums de solution, un rendement supérieur en bicarbonate de soude. Ce but est atteint soit en additionnant de sel solide la saumure introduite au sommet de la colonne, soit en maintenant, par un procédé quelconque, du sel marin solide dans cette partie de l'appareil.

Le sel ainsi introduit se dissout à mesure que l'on injecte de l'acide carbonique ; sa solution gagne la partie inférieure de la colonne et peut alors participer aux réactions ordinaires qui ont pour résultat de le transformer en bicarbonate de soude.

Cette spécification ne se retrouve pas dans le brevet allemand n° 1733 du 27 novembre 1877 qui résume l'ensemble des revendications formulées dans le brevet français mentionné plus haut et dans les brevets anglais n° 999 du 8 mars 1876, n° 1903 du 5 mai 1876 et n° 2143 du 20 mai 1876. La cause de cette divergence doit être cherchée dans l'existence même du brevet Gossage dont j'ai parlé précédemment.

Quoiqu'il en soit, les trois brevets obtenus par Ernest Solvay mentionnent, de la façon la plus précise, l'addition de sel marin à la saumure ammoniacale, avant que celle-ci ne soit soumise à la carbonatation.

Pendant la transformation de la saumure ordinaire en saumure ammoniacale, la chaux, les sels de magnésie, l'alumine et les sels de fer sont précipités ; la solution, diluée ainsi naturellement, devient apte à dissoudre une nouvelle quantité de sel. C'est pour cela que Solvay ajoute également du sel marin, dans certaines circonstance, à la saumure ammoniacale. A mon avis, c'est cette addition particulière qui correspondrait à celle indiquée par Gossage, et non pas celle que l'on pratique dans les carbonateurs. Mais, en somme, toute discussion sur ce point n'a plus qu'un intérêt rétrospectif, puisque tous les brevets relatifs à ce procédé sont tombés depuis plusieurs années dans le domaine public.

Un dernier mot sur la pratique même de l'opération : l'addition de sel ne se fait pas, comme il est dit plus haut, à la partie supérieure de la colonne où se rassemblent les mousses et les impuretés, mais en un point plus rapproché du milieu de l'appareil.

Nous allons maintenant examiner le rôle de ces additions de sel marin dans les différentes phases de l'opération.

Pour le titrage des liquides mis en œuvre on emploie les solutions suivantes :

1° Solution décinormale d'argent à 17 grammes $AgAzO^3$ par litre (1 centimètre cube = 0,00355 gr. Cl).

2° Solution demi-normale d'acide sulfurique à 40 grammes SO^3 par litre (1 centimètre cube = 0,040 gr. SO^3).

3° Solution normale de soude caustique à 40 grammes NaOH par litre (1 centimètre cube = 0,040 gr. NaOH).

I. — Influence sur la carbonatation

Un échantillon de lessive carbonatée doit déposer très rapidement. Placée dans un vase cylindrique, elle doit fournir au bout d'une demi-heure une couche de bicarbonate de soude de hauteur égale au quart ou au tiers de celle du liquide. Ce bicarbonate doit être d'un blanc pur ; la solution qui le recouvre doit être incolore ou tout au plus colorée d'une légère teinte jaunâtre.

En travaillant sans addition de sel dans les tours de carbonatation, 1 centimètre cube de la liqueur claire exige :

Au moins.	42,0	cc. de solution d'argent
Au plus	49,0	— —
En moyenne.	47,8 (1)	— —

Si l'on travaille avec addition de sel, 1 centimètre cube de la liqueur-mère exige environ 10 centimètres cubes de plus que précédemment, comme l'indiquent les résultats ci-dessous :

Dans une fabrique anglaise (24 juillet 1880), la moyenne de 16 dosages a donné :

Au moins.	56,0	cc. de solution d'argent
Au plus	59,2	— —
En moyenne.	57,8	— —

Dans une usine autrichienne, la moyenne de la fabrication du 4 au 8 mai 1885 a donné :

Au moins	54.0	cc. de solution d'argent
Au plus	63,9	— —
En moyenne.	57,0	— —

(1) Comme on le verra, les « moyennes » fournies par l'auteur ne représentent pas les moyennes mathématiques entre les maxima et les minima indiqués par lui-même.

Dans la même usine (8 décembre 1885), les échantillons de quatre tours de carbonatation ont donné en moyenne :

	matin	soir		
Au moins.	56 cc.	54 cc	de solution	d'argent
Au plus	60 cc.	58 cc.	—	—
En moyenne.	58 cc.	55,5 cc.	—	—

57,3 cc. de solution d'argent.

En outre, l'analyse de la liqueur-mère a donné les résultats suivants :

Dans une usine anglaise, où 10 centimètres cubes de saumure ammoniacale saturaient 37,3 cc. de solution sulfurique, quatre tours de carbonatation travaillant sans addition de sel donnaient (16 novembre 1875) pour la liqueur-mère :

Au moins	10,0 cc.	de solution	sulfurique
Au plus	13 5 cc.	—	—
En moyenne	11,3 cc.	—	—

Ces chiffres représentent la moyenne de 16 essais dans la même journée. Comme on le voit, la baisse de titre était de 37,3 — 11,3 = 26 centimètres cubes, soit 69,7 %.

Le 24 juillet 1880, huit tours de carbonatation fonctionnaient dans la même usine avec addition de sel.

Pour 10 centimètres cubes de saumure ammoniacale, la moyenne de 11 titrages donnait 44,2 cc. de solution sulfurique, et pour 10 centimètres cubes de liqueur-mère, 48 titrages donnaient les chiffres suivants :

Au moins	5,00 cc.	de solution	sulfurique
Au plus	10,50 cc.	—	—
En moyenne.	6,58 cc.	—	—

La baisse du titre était donc de 44,2 — 6,58 = 37,62 cc., soit 85,1 %.

En dépit de ces bons résultats, une usine autrichienne revient, en 1887, à l'ancien travail sans addition de sel. Voici les résultats qu'elle obtient :

	1885 avec addition de sel	1887 sans addition de sel
Saumure ammoniacale :		
Titre libre (1) (pour 10 centimètres cubes). . . .	44 à 46 cent. cubes	43 à 44 cent. cubes
Liquide des tours .		
Titre libre (pour 10 centimètres cubes)	5 à 9 »	6 à 11 »
Distillé (pour 10 centimètres cubes)	39 à 42 »	39 à 43 »
Chlore (pour 10 centimètres cubes)	56 à 58 »	43 à 47 »

Comme on le voit, la chute de titre peut être poussée assez loin, même sans addition de sel, et l'on sait que ce facteur est le plus sûr moyen de contrôle pour vérifier le degré d'utilisation de l'ammoniaque et le rendement en bicarbonate.

A ce point de vue, on peut suppléer à l'addition de sel en augmentant la hauteur de la tour de carbonatation. En 1887, on parlait déjà de construire des tours de 20 mètres ; mais les plus hautes que j'ai étudiées n'atteignent que 18 mètres. Il est certain qu'avec des tours de 20 mètres on peut supprimer totalement les additions de sel ; et, en fait, l'usine de Syracuse (État de New-York), qui est une des plus récentes, n'a employé le sel marin, de 1892 à 1896, que sous forme de saumure (2).

II. — Action sur la saumure ammoniacale

Une bonne saumure ammoniacale doit donner les résultats suivants :

Densité. — 1,18 à 1,19 (soit 22°-23° Baumé ou 36°-38° Twaddell.

Teneur en soufre. — 100 centimètres cubes doivent neutraliser au plus 6 à 15 centimètres cubes de solution décinormale d'iode.

Ammoniaque libre. — 10 centimètres cubes doivent neutraliser 43 à 44 centimètres cubes de solution sulfurique.

Ammoniaque totale. — 10 centimètres cubes doivent neutraliser 44 à 40 centimètres cubes de solution sulfurique.

Chlorure de sodium. — 1 centimètre cube doit saturer 44 à 45 centimètres cubes de solution d'argent.

(1) C'est l'expression abrégée qu'emploie l'auteur pour désigner le titre en ammoniaque libre (évalué en acide sulfurique.)

(2) Rothwell. — *The Mineral industry in* 1896, p. 93.

Cette saumure ammoniacale peut être évidemment carbonatée avec ou sans addition de sel ; et, si l'on travaille avec plusieurs tours, on peut procéder à des additions de sel dans quelques-unes seulement. C'est précisément ce que l'on a fait pour comparer les résultats fournis par les deux modes de travail.

Au commencement de 1880, alors que les tours de carbonatation alors en usage n'atteignaient que 18 mètres de hauteur, on comptait sur une perte en ammoniaque correspondant à 5 — 8 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par 100 kilogrammes de carbonate de soude produit, et l'on s'efforçait de réduire cette perte en travaillant avec une saumure incomplètement saturée d'ammoniaque, c'est-à-dire dans laquelle le rapport de l'ammoniaque (AzH^3) au chlorure de sodium ($NaCl$) n'était pas égal à

$$\frac{AzH^3}{NaCl} = \frac{58,5}{17}.$$

En travaillant sans addition de sel, on fixait le titre libre à 37,5 — 42,5 cc. d'acide normal pour 10 centimètres cubes de saumure ammoniacale, et l'on pouvait même descendre à 30 centimètres cubes pour rester nettement au-dessous de la saturation. Mais il va de soi que cette réduction du titre en ammoniaque libre n'est pas avantageuse au point de vue de la puissance de production des appareils.

Si l'on travaille avec addition de sel, la composition de la saumure ammoniacale que j'ai indiquée ci-dessus comme étant la meilleure, peut être modifiée dans une assez large mesure, et l'on peut, en particulier, travailler avec un titre libre sensiblement supérieur. Toutefois l'excès de titre sur la *proportion équivalente* (17 : 58,5) ne dépasse jamais 10 %. En pratique, on pourra admettre un excès de 2 à 5 %, et l'on aura alors, pour la composition de la saumure, les chiffres suivants :

Titre libre (p. 10 cc.)	44-46 cc.	de solution sulfurique
Ammoniaque totale (p. 10 cc.) . .	45-47 cc.	— —
Chlorure de sodium (p. 1 cc.) . .	42-44 cc.	— d'argent

Dans une fabrique anglaise où l'on travaillait sans addition de sel, la saumure ammoniacale du 16 novembre 1875 avait un titre libre de 36,5 à 38 centimètres cubes. Le 24 juillet 1880, alors que l'on travaillait avec addition de sel, les échantillons prélevés chaque heure dans l'usine accusaient un titre libre de 42 à 46.5 cc., soit en moyenne 44,2 cc., et l'échantillon moyen de la journée, analysé au laboratoire, donnait les chiffres suivants :

Titre libre (p. 10 cc.)	40,7 cc.	de solution sulfurique
Distillée (p. 10 cc.)	41,95 cc.	— —
Chlore (p. cc.)	42,2 cc.	— —

Cette saumure ammoniacale était donc en dessous de la saturation.

Voici maintenant un exemple de travail en solution sursaturée et avec addition de sel. Je l'ai pris dans une fabrique autrichienne employant des tours de 18 mètres et dans laquelle on comptait, pour 100 kilogrammes de carbonate de soude produit, une perte en ammoniaque représentant 3,5 à 4 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque.

Au 28 février 1885 les caractéristiques de la saumure ammoniacale étaient les suivantes :

Titre libre (p. 10 cc.)	45,4 cc.	de solution sulfurique
Distillée (p. 10 cc.)	46,8 cc.	— —
Chlore (p. 1 cc.)	42,0 cc.	— —

Cette saumure contenait ainsi un excès d'ammoniaque de 8,1 % sur le rapport des équivalents. Je dois ajouter que cet excès était par trop considérable, et que la soude obtenue n'était pas parfaitement blanche, grâce sans doute à d'autres circonstances secondaires.

III. — Influence sur la consommation de sel.

En 1874, alors qu'on ne travaillait pas encore avec addition de sel pendant la carbonatation, Solvay employait 194 kilogrammes de sel gemme pour 100 kilogrammes de soude finie.

En 1881, dans ses deux usines de Couillet et de Dombasle-Varangéville, il employait, pour la même production, les quantités suivantes :

NaCl à l'état de saumure.	150 kil.
Sel gemme à l'état solide	60 kil.
Total	210 kil.

La même année, une société anglaise accuse une consommation de 200 kilogrammes dans l'une de ses usines, et de 210 kilogrammes dans l'autre.

En 1885, une fabrique autrichienne travaillant avec addition de sel, enregistre les consommations suivantes.

A l'état de saumure	200 kil.
A l'état de sel solide	30 kil.
	230 kil.

En 1887, la même usine, travaillant sans addition de sel, consommait 200 kilogrammes de chlorure de sodium, à l'état de saumure seulement.

Depuis que les carbonateurs Solvay de 20 mètres fonctionnent, les consommations moyennes sont les suivantes pour 100 kilogrammes de soude finie :

	Chlorure de sodium
Avec addition de sel dans les tours	210 kil.
Sans addition.	180 kil.

Utilisation du chlorure de sodium dans le travail avec addition de sel. — Si l'on ajoute du sel solide à la saumure pendant la carbonatation, la consommation totale se décompose ainsi pour 100 kilogrammes de soude finie :

NaCl sous forme de saumure saturée	180 kil.
NaCl sous forme de sel solide	30 kil.
Total	210 kil.

Ces chiffres sont établis pour un sel aussi pur que possible. Celui de Varangéville titrant 92 % NaCl, il en faudrait 228 kilogrammes pour la même production.

Théoriquement 100 kilogrammes Na^2CO^3 correspondent à 110,4 kg. NaCl, ou bien 100 kilogrammes de soude à 98 % Na^2CO^3 et 1 % NaCl correspondent à 102,2 kg. NaCl. En travaillant avec addition de sel, l'utilisation du chlorure de sodium est donc de 52,0 %.

Utilisation du chlorure de sodium dans le travail sans addition de sel. — Par simple carbonatation sans addition de sel, on a consommé en 1887, 180 kilogrammes NaCl pour 100 kilogrammes de soude finie. L'utilisation du chlorure de sodium est donc, dans ce cas, de 60,7 %.

Dans un cas comme dans l'autre, le reste du chlorure de sodium (respectivement 48 et 39,3 %) est rejeté avec les eaux résiduelles de distillation. Je dois ajouter, d'ailleurs, qu'il n'en est plus tout à fait ainsi à l'heure actuelle. La baisse constante du prix de la soude et les difficultés que l'on éprouve à évacuer les eaux résiduaires sans porter préjudice à la culture et à la pêche ont depuis longtemps porté l'attention des fabricants sur la nécessité de récupérer, du moins en partie, le sel marin qui s'écoule continuellement des colonnes de distillation.

Après quelques essais infructueux de traitement des lessives de chlorure de calcium en vue de la production d'acide chlorhydrique et de chlore, on se borne aujourd'hui à les transformer en sulfate de chaux précipité, en carbonate de chaux et en chlorure de calcium pur.

A l'usine de Syracuse, montée d'après les principes et les perfectionnements les plus récents, on évapore les eaux résiduaires dans des appareils à multiple effet, munis de dispositifs permettant la séparation automatique du sel déposé. On récupère ainsi, d'une façon très économique, à ce qu'il paraît, la totalité du chlorure de sodium ayant échappé à la carbonatation. Ces renseignements paraissent d'autant plus dignes de créance que la consommation de sel marin à l'usine de Syracuse est beaucoup plus faible que partout ailleurs.

J'emprunte à Rothwell [1] quelques indications sur la production de l'usine de Syracuse pour les années 1892 à 1896. Outre le carbonate de soude proprement dit, on fabrique également, dans cette usine, du bicarbonate de soude, de la soude caustique et des cristaux de soude. Les chiffres ci-dessous représentent la production totale calculée en carbonate neutre de soude anhydre. On admet que la soude caustique de Syracuse renferme en moyenne 72 % Na^2O (correspondant à 123 % Na^2CO^3), que le bicarbonate contient 63 % Na^2CO^3, et que les cristaux de soude en contiennent 36,5 %. En prenant cette base de calcul, on arrive aux chiffres suivants :

		1892	1893	1894	1895	1896
Production totale (en tonnes de soude)		116600	158560	147.00	170700	164570
Pour 100 kilogrammes de soude on a employé :						
Sel marin sous forme de saumure	kil.	129	135	133	126	131
Calcaire.	kil.	180	168	162	158	161
Charbon.	kil.	149	137	115	117	116
Coke	kil.	16,1	14,5	13,5	14,7	15.2
Sulfate d'ammoniaque.	kil.	1,43	1.35	1,21	1,06	1,46

Au point de vue de la consommation de sel, les résultats, comme on le voit, sont encore meilleurs que ceux fournis par l'application du système Mallet-Boulouvard. Ils montrent évidemment que, sans pratiquer l'addition de sel dans les tours de carbonatation, on trouve encore profit à récupérer celui qui s'écoule des appareils distillatoires. La consommation de charbon indique d'ailleurs que cette récupération n'est pas très coûteuse.

En prenant la consommation moyenne de sel égale à 131 kilogrammes pour une production de

(1) Rothwell. — *The mineral industry in 1896*, p. 93.

100 kilogrammes de soude, on voit que l'utilisation du sel marin à l'usine de Syracuse atteint 83,3 %.

Dès 1876, toutes les fabriques de soude Solvay avaient entrepris le travail avec addition de sel dans les carbonateurs. De 1881 à 1885, on se borna à pratiquer cette addition dans quelques tours seulement. De 1885 à 1887 le nombre de tours fonctionnant avec addition de sel fut encore diminué, et depuis cette date on tend de plus en plus à supprimer les additions de sel et à construire des carbonateurs plus élevés.

IV. — Influence sur l'utilisation de l'acide carbonique.

L'acide carbonique employé à la carbonatation de la saumure ammoniacale provient de trois sources différentes :

1° acide carbonique provenant de la décomposition de la pierre à chaux ;

2° acide carbonique provenant de la combustion du coke chargé avec le calcaire ;

3° acide carbonique provenant de la calcination du bicarbonate de soude pour la production de carbonate neutre.

Dans une fabrique autrichienne ayant fonctionné de 1885 à 1887 avec des carbonateurs de 18 mètres, on a fait les remarques suivantes :

Le gaz des fours à chaux contenait 26 à 30 % d'acide carbonique (en volume) ; celui des fours de calcination en renfermait 35 à 40 %. Le mélange des deux gaz qui pénétrait dans les carbonateurs contenait 28 à 32 % d'acide carbonique en volume, et sa richesse était naturellement proportionnelle à la quantité de bicarbonate passée aux fours de calcination par vingt-quatre heures.

A cette époque, on travaillait avec addition de sel. Le rendement en bicarbonate était meilleur, la quantité de ce produit passé à la calcination était plus grande, et, par conséquent, plus grande aussi la richesse en acide carbonique du mélange introduit dans les tours. Sa teneur en CO^2 était de 32 % en moyenne. Avec le travail sans addition de sel, et pour des raisons précisément inverses que celles que je viens de donner, cette teneur en CO^2 tomba à 30 %. Or, toutes les autres conditions restant les mêmes, l'utilisation de gaz pauvre est toujours moins bonne que celle de gaz riches, et, dans le cas actuel, la différence est encore accentuée par l'action chimique du sel ajouté. Au surplus, voici les résultats obtenus :

Avec addition de sel. — Le 20 février 1885, le gaz contenait 28 % CO^2 à l'entrée des carbonateurs et 3,8 % à la sortie. En appliquant le calcul adopté en pareil cas (1), on voit que l'utilisation de l'acide carbonique était :

$$y = 100 \times \frac{100\,(28 - 3{,}8)}{(100 - 3{,}8) \times 28} = 89{,}8\ \%.$$

La diminution du volume gazeux, par suite de l'absorption, était donc :

$$\frac{100\,(100 - 28)}{100 - 3{,}8} = 74{,}8\ \%.$$

Sans addition de sel. — Le 6 novembre 1886, par suite d'un fonctionnement un peu trop rapide de la pompe, le gaz contenait 26 % CO^2 à l'entrée des carbonateurs. A la sortie, le gaz avait la composition suivante :

Acide carbonique	10,6 % (en volume)	Oxyde de carbone	2,6 % (en volume)
Oxygène. . . .	6,4 —	Azote	80,4 —

L'utilisation de l'acide carbonique, dans ce cas, était donc de 66,3 %, et 100 litres de gaz d'entrée donnaient 82,8 litres de gaz de sortie. Ce gaz de sortie contenait de 10 à 12 volumes d'acide carbonique pour 100, ce qui représente une utilisation variant entre 60 et 66 %.

Voici, sur le même sujet, d'autres renseignements fournis par deux usines anglaises qui travaillaient avec addition de sel en 1880 et 1881. Le gaz d'entrée contenait 28 à 30 % d'acide carbonique, et le gaz de sortie n'en contenait que 1 à 3 %. L'utilisation, dans ce cas, était donc comprise entre 92 et 97 %.

Il semble qu'on arrive actuellement à d'aussi bons résultats, sans addition de sel, avec les carbonateurs de 20 mètres. La faible consommation de calcaire à l'usine de Syracuse en est la preuve. Avec des tours de cette hauteur, et si l'on pratiquait l'addition de sel, le gaz qui arriverait à la partie supérieure de l'appareil ne contiendrait plus assez d'acide carbonique pour absorber l'ammoniaque.

(1) *Chemische Industrie*, 1890, p. 47.

V. — Influence sur la consommation de calcaire

On peut dire que la marche d'un four à chaux est régulière lorsqu'on y passe toujours la même quantité de pierre à chaux en vingt-quatre heures. Quant aux pertes d'acide carbonique qui se produisent dans le four même ou pendant la manœuvre du carbonateur (si l'on travaille avec un seul élément), elles sont évidemment indépendantes du fonctionnement même de ces carbonateurs, que ceux-ci travaillent avec ou sans addition de sel. Mais si l'on vient à modifier ces conditions de fonctionnement, en procédant à des additions de sel ou en les supprimant, la quantité de bicarbonate produite dans un temps donné augmente ou diminue pour un même carbonateur.

Avec addition de sel, on produit plus de bicarbonate par vingt-quatre heures et l'on consomme, par conséquent, moins de pierre à chaux par 100 kilogrammes de soude finie. Sans addition de sel, on produit, au contraire, moins de bicarbonate par vingt-quatre heures et l'on consomme plus de pierre à chaux que dans le cas précédent.

Avec les tours de 18 mètres, on peut réaliser la même économie de pierre à chaux, mais au détriment de la consommation de sel, qui se trouve augmentée. A ce point de vue, le bénéfice net est beaucoup plus appréciable si l'on travaille avec des carbonateurs de 20 mètres, tels qu'on les construit depuis 1887.

D'après quelques renseignements fournis par cinq usines Solvay, on a consommé en moyenne, de 1881 à 1887, 180 kilogrammes de pierre à chaux par 100 kilogrammes de soude finie. A Syracuse, de 1892 à 1896, la consommation moyenne n'a été que de 166 kilogrammes, et, dans le système Mallet-Boulouvar, on arrive encore à des chiffres plus faibles.

VI. — Influence sur la consommation de chaux vive

La consommation de chaux vive ne dépend nullement de la consommation de pierre à chaux. Certaines usines, fonctionnant très bien au point de vue de l'utilisation de l'acide carbonique, sont obligées d'acheter de la chaux vive pour leur distillation. D'autres, au contraire, fonctionnant mal au point de vue de l'utilisation de l'acide carbonique, sont fatalement amenées à une surproduction de chaux vive qu'elles sont obligées de vendre. Je me hâte d'ajouter que ce dernier cas n'est celui d'aucune fabrique Solvay.

Le mode de travail, avec ou sans addition de sel, influe sur la consommation de chaux vive dans le même sens que sur la consommation de calcaire. Dans les lessives carbonatées finies, la proportion de chlorure d'ammonium est sensiblement la même, que l'on travaille avec ou sans addition de sel. Il faut donc, dans les deux cas, le même poids de chaux vive pour récupérer l'ammoniaque.

Si l'on travaille avec addition de sel, on obtient plus de bicarbonate (sous forme solide) et plus de soude finie ; pour 100 kilogrammes de soude finie, on consommera donc moins de chaux vive que dans le travail sans addition de sel.

D'autre part, si l'on travaille sans addition de sel, la saumure ammoniacale, étant moins riche en chlorure de sodium, est apte à dissoudre de plus grandes quantités de bicarbonate de soude. Le rendement en bicarbonate solide est donc moindre que dans le cas précédent, et la consommation de chaux vive est plus grande. Il faut cependant faire observer que, lorsqu'on chauffe la lessive contenant du bicarbonate en solution, celui-ci réagit sur le chlorure d'ammonium pour donner du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammoniaque, lequel se dégage en partie. Dans ces conditions, on conçoit que la consommation de chaux vive sera moindre que dans le travail avec addition de sel.

Cette influence sur la consommation de chaux vive est, en somme, d'importance minime si l'on tient compte des quantités considérables de chaux caustique qui s'écoulent avec les eaux résiduaires de distillation.

VII. — Influence sur la distillation

L'influence du travail avec ou sans addition de sel, au point de vue de la distillation, se fait sentir dans le fonctionnement du réchauffeur et de la colonne principale. Comme nous l'avons déjà dit, pendant le chauffage de la lessive, le bicarbonate dissous et le chlorure d'ammonium réagissent plus ou moins complètement l'un sur l'autre pour donner du chlorure ou du sesquicarbonate de sodium, en même temps que de l'ammoniaque et de l'acide carbonique qui se dégagent. Comme la lessive fournie par le travail sans addition de sel a un titre libre plus élevé que celle obtenue avec addition de sel, la première exige une plus grande dépense d'énergie que la seconde dans le réchauffeur. Par suite, dans la colonne principale où s'effectue la décomposition par la chaux, le travail à fournir sera moindre dans le premier cas que dans le second.

Dans un appareil distillatoire, dont les différents éléments sont calculés pour un travail avec addition de sel, le réchauffeur devient trop petit et la colonne beaucoup trop puissante si l'on

adopte un travail sans addition de sel. Pour passer du premier système au second sans changer d'appareils, il faut, ou bien distiller plus lentement, ou bien adopter un dispositif spécial permettant d'éviter l'obstruction de la partie supérieure de la colonne par les écumes et les mousses qui se produisent en abondance.

C'est là précisément une des raisons qui ont conduit à abaisser le titre en ammoniaque au-dessous de la proportion équivalente, lorsqu'on travaille sans addition de sel.

VIII. — Influence sur la consommation de charbon

La consommation étant sensiblement la même nuit et jour, les quantités de charbon consommées pour 100 kilogrammes de soude finie dépendent évidemment de la production de soude par vingt-quatre heures. Dans ces conditions, on peut admettre que la consommation de charbon varie comme celle de calcaire.

IX. — Influence sur la puissance de production des appareils

Nous prendrons comme exemple un « élément » Solvay composé de cinq carbonateurs de 18 mètres, dont quatre en marche à la fois. De 1876 à 1881, alors que toutes les fabriques Solvay travaillaient avec addition de sel et que le niveau du liquide dans les carbonateurs atteignait sensiblement la moitié de la hauteur, on comptait, pour un élément de ce genre, une production totale de 20 000 kilogrammes de soude finie par vingt quatre heures, soit 5 000 kilogrammes par carbonateur.

Dans les nouvelles fabriques, cette production n'a pas été atteinte dès le début de la mise en marche ; mais elle a été considérablement dépassée par la suite, grâce à un travail plus perfectionné

Voici, par exemple, pour une usine autrichienne, la production de soude finie par élément Solvay pendant la période 1883-1887.

1883	10 000 kil.	1886	22 000 »
1884	16 000 »	1887	25 000 »
1885	20 000 »		

En 1883, tous les carbonateurs fonctionnaient avec addition de sel ; l'année suivante, deux seulement ; en 1886, un seul ; enfin, en 1887, tous les carbonateurs fonctionnaient sans addition de sel.

Il faut reconnaître ici que l'influence de l'addition de sel est complètement masquée par d'autres influences, beaucoup plus considérables, qui résultent des conditions de travail et du mode de fonctionnement des appareils. Un exemple entre mille suffit à le prouver. En 1886, on a modifié le système d'introduction de la saumure ammoniacale en élevant le niveau des conduites d'alimentation Cette modification, en apparence si simple, a cependant porté la production journalière de chaque carbonateur de 6 000 à 7 000 kilogrammes, et la production totale de l'élément s'est élevé à 40 000 kilogrammes par jour. Ce seul exemple est une preuve très nette de l'élasticité du procédé Solvay.

Depuis 1887, on a porté à 20 mètres la hauteur des tours Solvay, en même temps qu'on augmentait un peu leur diamètre. La production journalière d'une tour de ce système s'élève à 10 000 kilogrammes de soude finie, ce qui porte à 40 000 kilogrammes la production de l'élément complet.

Il me reste à expliquer pourquoi, en dépit des résultats meilleurs fournis par le travail avec addition de sel, on a été conduit à abandonner ce système en 1886.

On produit aujourd'hui couramment et sans difficulté de la soude blanche à 98-99 °/₀ Na^2CO^3. L'acheteur a été accoutumé de longue date à ces teneurs élevées, et il les exige. Or, si la soude à 98-99 °/₀ est facile à produire avec le travail sans addition de sel, il n'en est plus de même dans le travail avec addition de sel. Le sel le plus pur que l'on puisse ajouter contient toujours des sels de chaux et de magnésie. de l'oxyde de fer et de l'alumine qui restent dans le produit final. De plus, le fonctionnement des trémies, pour l'introduction du sel, entraîne toujours des pertes notables en ammoniaque.

Voici deux analyses typiques. Le produit I est sorti en 1880 d'une usine anglaise qui travaillait avec addition de sel. Le produit II est sorti en 1887 d'une usine autrichienne travaillant sans addition de sel.

	I	II
Carbonate de soude	98,5 °/₀	99,0 °/₀
Chlorure de sodium	0,61 —	0.35 —
Insoluble	0,546 —	0,05 —
	99,656 —	99,40 —

La portion insoluble de l'échantillon I renfermait 0,007 °/₀ de peroxyde de fer ; celle de l'échantillon II n'en contenait que 0,005 °/₀.

La période d'application du système de travail avec addition de sel s'étend de 1876 à 1886. Il ne faudrait pas croire que ce système doive être radicalement abandonné. Il me semble, au contraire, qu'il pourrait encore rendre de réels services dans certains cas spéciaux, et particulièrement dans les fabriques où la majeure partie du carbonate est tranformé en soude caustique.

La construction des tours de Glover

Par **M. H. H. Niedenführ.**

(*Chemiker Zeitung*, 1897, p. 664).

Dans les procédés de fabrication de l'acide sulfurique, il est absolument indispensable d'étudier les différentes phases de l'opération, non seulement en elles mêmes et isolément, mais aussi et surtout dans les différents rapports qu'elles peuvent avoir entre elles. Il s'agit là d'un cycle d'opérations tellement homogène que l'une quelconque de ses parties dépend à la fois de toutes les autres. Lorsqu'on entreprend l'étude d'un appareil, il s'agit donc beaucoup moins de déterminer sa valeur intrinsèque que celle qu'il peut avoir dans l'ensemble du système. Et c'est précisément à l'oubli de ce principe que l'on doit attribuer la divergence complète des résultats fournis par les industriels sur le fonctionnement de ces mêmes appareils.

Ce que je viens de dire est surtout vrai en ce qui concerne la tour de Glover. Dans la fabrication moderne de l'acide sulfurique, cet appareil est, à mon avis, celui dont le rôle est prépondérant, et il me semble qu'on pourrait encore l'améliorer si, au lieu de le construire d'après des principes excellents, mais quelque peu abstraits, on s'inspirait davantage des conditions pratiques de son fonctionnement et du rôle exact qu'il est appelé à jouer dans tel ou tel type de fabrication. Etant donné que la tour de Glover, en dehors de son but spécial, est un producteur d'acide sulfurique encore plus intense que les chambres de plomb elles-mêmes, sa construction devrait être étudiée en vue du maximum d'effet qu'elle est apte à produire.

Dans ce qui va suivre, je vais rechercher et exposer les différents points de vue auxquels il faut se placer lorsqu'on étudie l'établissement d'une tour de Glover, et, comme conséquence, j'indiquerai quelques nouveaux principes relatifs à sa construction. Mais d'abord, il ne sera pas inutile de récapituler les conditions générales et les différentes étapes de la fabrication de l'acide sulfurique, puisque aussi bien ce sont elles qui nous guideront vers nos conclusions.

La fabrication de l'acide sulfurique est basée, d'une part, sur les réactions mutuelles de gaz et de vapeurs, et, d'autre part, sur les réactions qui s'accomplissent entre ces gaz ou ces vapeurs et certains liquides. L'énergie de ces réactions dépend à la fois de la composition du mélange, de la durée du contact, de l'intimité plus ou moins grande de ce contact, et, enfin, de la pression. Les liquides qui prennent part aux réactions sont l'acide sulfurique et l'acide sulfurique nitreux à différents degrés de concentration. Il va de soi que ces liquides doivent offrir aux gaz en présence une surface d'action aussi grande que possible, et que cette surface elle-même doit être renouvelée à l'infini

La composition du mélange gazeux qui entre dans le cycle des opérations dépend de la marche des fours de grillage qui est elle-même réglée par le tirage de l'appareil tout entier. Il ne faudrait pas croire cependant que les conditions de fonctionnement sont parfaites, uniquement parce que les gaz qui sortent de l'appareil accusent un excès d'oxygène, et il serait faux d'en conclure que chaque élément du système, considéré isolément, produit son maximum d'effet. Le point essentiel est de réaliser l'accomplissement parfait et régulier des réactions dans la chambre de tête, puisque c'est elle qui règle la marche des autres parties du système, et, en particulier, des fours de grillage. Pour atteindre ce but, on sait qu'il est essentiel de ne pas diluer les gaz pénétrant dans une chambre, en les diffusant avec d'autres gaz déjà mis en œuvre et dont l'activité, au point de vue des réactions, est infiniment plus faible. On y arrive d'ailleurs aisément au moyen du système des tours à plaques qui permet, grâce à la disposition régulière de trous d'égal diamètre et calculés d'après la section moyenne de la tour, d'obtenir une masse gazeuse de composition et d'activité bien uniforme. A ce point de vue, la plaque du système Lunge-Rohrmann constitue un progrès très réel sur l'emploi de cônes en cascade, puisque, avec ces derniers, l'intérieur de chaque élément constitue un espace mort au point de vue des réactions chimiques. Avec l'emploi de chambres de plomb, on ne peut évidemment éviter, d'une façon absolue, la dilution des gaz neufs par les gaz résiduels ayant déjà concouru à la formation d'acide sulfurique ; on pourra, toutefois, remédier en partie à cet inconvénient en isolant les gaz après la phase de concentration, et en combinant un système de plusieurs chambres. Cette question du cloisonnement des chambres de plomb a déjà été traitée d'une façon très complète par Lunge et Naef [1], par Retter [2] et par

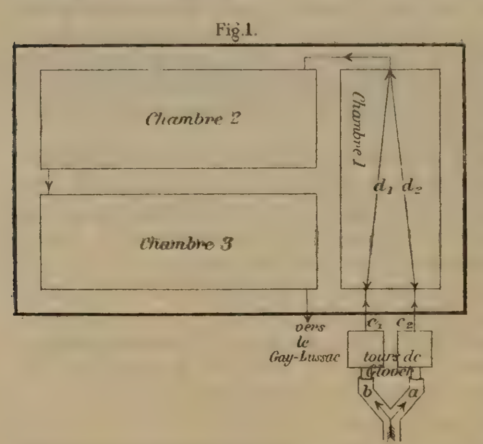
(1) *Chem. Ind.*, 1884, VII, p. 5. — (2) *Zeits. angew. Chem.*, 1891, p. 4.

Schertel (1). J'ai moi-même consacré, il y a deux ans, une courte étude à ce sujet (2), et j'ai montré que le système à trois chambres, en même temps qu'il est le plus économique, permet, en outre, de réduire au minimum la dilution des gaz de chambre par les gaz neutres ou moins actifs. En ce qui concerne les dimensions, je crois qu'en général on aura intérêt à adopter, comme cubes respectifs des trois chambres, les rapports 3 : 2 : 1. La pratique m'a montré, cependant, qu'il ne faut pas donner à la première chambre le volume maximum, ce qui s'accorde, d'ailleurs, avec les conditions qui précèdent.

On accorde, en général, trop peu d'importance à la question de la section des chambres, bien que cette caractéristique soit d'un intérêt direct au point de vue de la durée des réactions. J'ai remarqué que, pour les appareils de 3 000 mètres cubes, la meilleure section de chambre est celle de 45–50 mètres carrés, et j'ai toujours obtenu de bons résultats, pour les grands appareils comme pour les petits, en adoptant des dimensions proportionnelles à ces chiffres. D'autres observations pratiques m'ont conduit à réduire la hauteur et la largeur de chaque chambre proportionnellement à la diminution du volume absolu du gaz. Je dois dire malheureusement que, sur ce point, on n'avait jamais suivi jusqu'à présent que des règles empiriques.

Aux conditions que je viens d'indiquer pour la production régulière et intensive de la première chambre, s'ajoutent les questions de durée de réaction, de pression et enfin de contact intime des molécules gazeuses. En admettant que tous ces facteurs soient réalisés, il est essentiel que l'installation du Glover entre les fours de grillage et la première chambre ne vienne pas en contrebalancer les effets. Il reste donc à déterminer exactement le mode de construction et l'emplacement exact de cet appareil. En premier lieu, il faudra soigneusement veiller à ce que la diminution de tirage résultant de l'emploi du Glover soit réduite au minimum. Dans ce but, les fours de grillage devront être placés aussi bas que possible, et le toit de la chambre qui suit immédiatement le Glover devra être plus élevé que celui-ci. De plus, il faudra choisir la matière de remplissage du Glover de telle façon qu'elle offre peu de résistance à la circulation du gaz et qu'elle favorise le contact intime de ceux-ci avec les liquides qui traversent l'appareil de haut en bas. Cette question du remplissage a été étudiée d'une manière très complète par Fr. Lüty (*Moniteur scientifique*, 1897, p. 375). La perte de tirage due au Glover peut d'ailleurs être compensée, soit en augmentant le diamètre de la tour, soit en employant deux tours jumelles. Dans ce dernier cas, naturellement, il est essentiel que l'entrée et la sortie des gaz s'opèrent aussi régulièrement dans une tour que dans l'autre ; mais ce point ne présente pas de difficulté sérieuse en raison même de l'activité des réactions qui s'accomplissent à l'intérieur du Glover.

Fig.1.



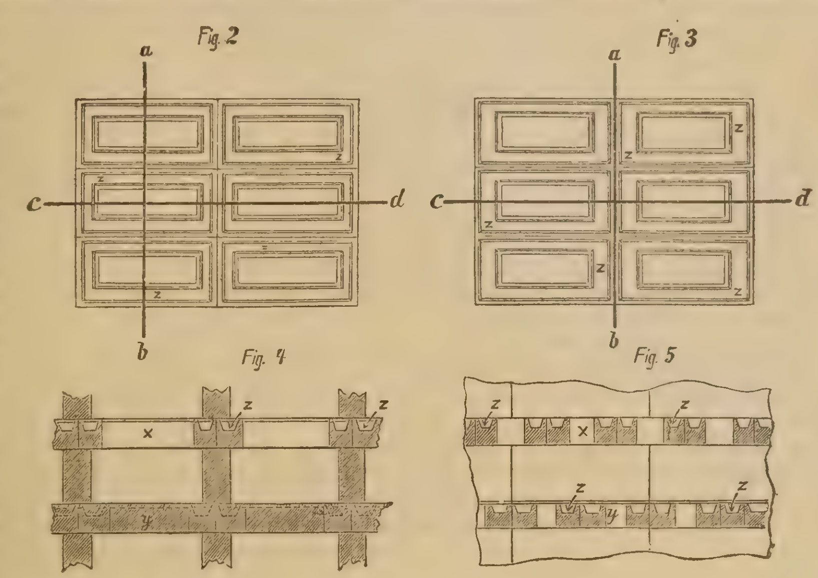
La figure 1 représente, à l'échelle 1/400, la disposition d'un Glover d'après les indications précédentes, pour un appareil de 3 000 mètres cubes. Les gaz venant des fours de grillage s'échappent par une conduite principale qui se bifurque en deux branches *a* et *b* d'égale longueur et d'égal diamètre. Ces deux branches débouchent respectivement dans les tours de Glover c^1 et c^2, dont la section (mesurée de plomb à plomb) est de 2m,75 × 2m,75. Deux conduites d'égale longueur et d'égal diamètre relient les Glovers à la première chambre. L'orifice de sortie des gaz est disposé de telle manière que les chemins d^1 d^2 parcourus respectivement par les gaz venant de l'un et l'autre Glover soient égaux.

En augmentant la section du Glover, on pourra réduire sa hauteur et, par conséquent, abaisser d'autant la chambre qui lui fait suite, à condition toutefois que la perte de tirage qui résulte de cette nouvelle disposition n'entrave pas le fonctionnement de la première chambre et, en fait, de l'appareil tout entier. En réduisant la hauteur et en augmentant la section, on ralentit évidemment la circulation des gaz, on favorise le contact des molécules gazeuses et leurs réactions mutuelles.

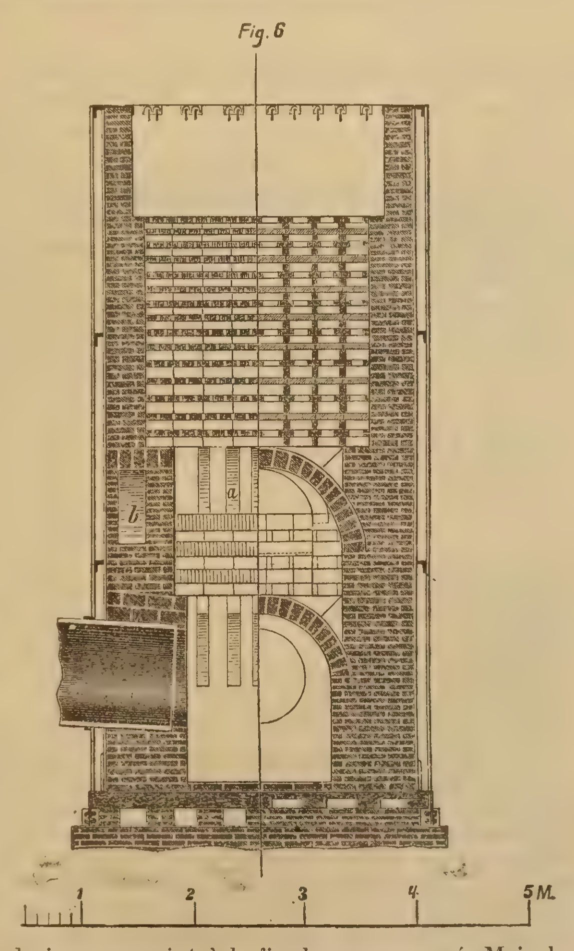
A ce point de vue, on peut obtenir des résultats encore meilleurs en diminuant la vitesse d'écoulement de l'acide sulfurique nitreux, ce qui permet de réduire la hauteur du Glover. On réalise très bien ces conditions en utilisant les plaques Lunge-Rohrmann. L'administration des mines de Buchsweiler a fait récemment construire un Glover qui, pour une production journalière de 4 000 kilogrammes d'acide sulfurique, n'avait que 1m,75 de hauteur. Cet appareil a réalisé une économie de 80 % sur le travail de la dénitrification. Fredens Mölles, de Copenhague, et G. Illies, de Hambourg, qui a récemment monté une fabrique d'acide sulfurique au Japon, s'accordent à reconnaître, à ce point de vue, les excellents résultats fournis par les plaques Lunge-Rohrmann.

(1) *Jahresb. Berg. u. Hüttenw.*, 1896. — (2) *Chem. Zeit.*, 1896, XX, p. 583.

Ces plaques, construites et utilisées pour l'appareil Lunge-Rohrmann, ne s'adaptent évidemment pas au montage d'une tour de Glover, tant au point de vue de leur composition qu'en raison de la forme et de la dimension des orifices dont elles sont munies. D'accord avec les inventeurs, j'ai cependant cherché à les modifier en vue de pouvoir les utiliser dans le Glover ordinaire. Leur composition est toujours celle du mélange réfractaire ordinaire ; mais les trous sont disposés en réseaux, et leur profondeur est calculée de manière à assurer une circulation maximum d'acide. La coupe de ces plaques est représentée à l'échelle 1/10 dans les figures 2, 3, 4, et 5.



Les figures 2 et 3 sont les vues en plan de deux plaques consécutives. La figure 4 est une coupe verticale suivant *c d*, et la figure 5 une coupe verticale suivant *a b*. Les godets *z* pratiqués dans la pierre sont calculées pour contenir 145 centimètres cubes de liquide en repos. L'excédent d'acide s'écoule dans les cavités de la plaque située immédiatement au-dessous. Les saillies qui entourent la plaque ainsi que les orifices sont de différentes hauteurs, comme dans les plaques ordinaires du système Lunge-Rohrmann. Pour un Glover de 4 mètres carrés de section, on emploie 128 pierres, ce qui correspond à un ruissellement de 18,5 lit. d'acide à la fois. On remarquera qu'avec l'ancien mode de remplissage du Glover, l'acide sulfurique nitreux traversait l'appareil en quelques minutes, tandis que dans la nouvelle tour, qui est beaucoup plus basse, on réalise des conditions de fonctionnement bien supérieures, en même temps qu'on réduit les frais de construction.



Il me reste à dire quelques mots au sujet de la formation de dépôts dans les godets. Comme Fr. Lüty l'a montré, et comme je l'ai indiqué moi-même, la majeure partie des poussières et des produits condensables provenant des fours à pyrite se dépose toujours sur les dernières plaques, c'est-à-dire précisément au point où les gaz viennent pour la première fois en contact avec les parois imprégnées d'acide. Je conseille donc de remplacer les trois ou quatre dernières plaques par des pierres ordinaires. Un dispositif très simple permet, en temps voulu, de décharger les produits de condensation déposés dans cette partie de l'appareil. Je reviendrai sur ce point à la fin de mon exposé. Mais la

hauteur de chute des liquides ainsi que leur grande densité empêchent la formation de dépôts à l'intérieur des godets, puisque l'acide qu'ils contiennent n'est jamais en repos. Tout au moins, les incrustations inévitables ne se produisent-elles qu'au bout d'un temps assez long. Il est d'ailleurs facile d'éviter tout accident et de maintenir l'appareil en bon état, si l'on a soin de le laver toutes les deux semaines au moyen d'un fort courant d'acide sulfurique maintenu pendant quelques minutes. Ce moyen est déjà employé couramment avec les Glovers ordinaires.

Je terminerai ce rapide exposé en indiquant la disposition que j'ai adoptée pour l'évacuation des boues et des produits de condensation. Comme j'ai déjà eu l'occasion de le dire, ces boues s'accumulent uniquement sur les plateaux inférieurs. Le corps supérieur de remplissage (le plus large) est donc établi sur une maçonnerie formant support, et séparé du corps inférieur par un espace libre indiqué en *a* dans la figure 6. Par une ouverture latérale *b*, que ferme une plaque réfractaire pendant la marche, il est facile de retirer les plateaux inférieurs obstrués, et d'introduire le nouveau garnissage. Avec les anciens appareils, l'arrêt nécessité par le nettoyage et les réparations était toujours considérable. Dans le nouveau système, comme on le voit, les plateaux inférieurs seuls nécessitent un nettoyage complet, et le chômage est réduit au minimum.

La figure 6 représente la disposition générale du nouveau Glover que je viens de décrire. Avec dix-huit plateaux disposés comme je l'ai indiqué, la hauteur totale de la tour n'est que de 6m,15, alors que, pour un même nombre de plaques, un appareil de l'ancien système avait 7m,75 environ. Pour une installation de 3000 mètres cubes, cette différence de hauteurs peut même atteindre 3 mètres avec le système des grandes chambres de plomb telles qu'on les construit aujourd'hui. Je suis même persuadé qu'en augmentant la section de la tour, et en y réduisant la vitesse de circulation de l'acide par une bonne disposition du remplissage, on pourra réduire encore sa hauteur d'une façon très notable. De plus, on obtiendra ainsi, d'une façon naturelle, un bon tirage et une pression plus élevée dans les chambres de plomb. Or, jusqu'ici, ces conditions n'étaient réalisées que par l'emploi de ventilateurs coûteux, et par un soufflage des fours à pyrite qui entraînait forcément une plus grande consommation de salpêtre.

Résultats de fabrication de la soude à l'ammoniaque d'après le procédé Mallet-Boulouvard.

Par **M. Jurisch.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, p. 749).

On trouvera dans le tableau ci-joint les résultats de fabrication d'une soudière française qui travaille d'après le système Mallet-Boulouvard. Bien que ces chiffres soient de date assez ancienne, je leur attribue un grand intérêt, en ce sens qu'ils contredisent absolument certaines informations du professeur Lunge.

MATIÈRES PREMIÈRES EMPLOYÉES POUR LA PRODUCTION DE 100 KILOGRAMMES DE CARBONATE DE SOUDE

Kilogrammes	1882 Janvier	1882 Septembre	1882 Octobre	1882 Novembre	1882 Décembre	1883 Janvier
Sel marin (à 94 % de NaCl)	190	157	153	153	165	155
Calcaire à 98 % $CaCO^3$ (cuit dans l'usine)	116	101	106	77	85	83
Chaux (achetée à cet état)	25	14	14	21	25	—
Charbon pour la distillation	64	41,5	41,5	39	43	—
» » les machines	52	47	28	30	52	—
» » la calcination	55	38,5	39,5	37	41	—
Charbon total	171	127	109	106	116	122
Coke pour les fours à chaux	16	13	13	11	14	15
Ammoniaque (à 20 gr. AzH^3 par 100 cc.)	—	4,22	4,14	1,34	3,41	6,06
Les 5/6 de l'ammoniaque comptés en sulfate	—	3,52	3,45	1,12	2,85	5,05
Main-d'œuvre	2,58	2,17	2,30	1,97	2,10	—
Entretien et réparation	1,53	1,04	1,11	0,75	0,75	—
Production mensuelle en soude à 90° Décroisille.	284688	314107	291618	344629	335079	338293
Charbon pour le chauffage des cornues	5	4,9	5,4	5,4	4,8	4,7
Charbon à gaz (éclairage de l'usine)	8	5,1	6,2	5,8	5,8	5,7

Les chiffres que je donne se rapportent à la fabrication d'hiver. Pendant les mois d'été, le rendement en bicarbonate a été un peu plus faible, c'est-à-dire que les poids de matières premières employées pour la fabrication de 100 kilogrammes de soude ont été un peu plus forts. De plus, les pertes en ammoniaque ont été un peu supérieures, par suite de la chaleur plus grande.

En moyenne, pour 100 kilogrammes de soude, on a employé 162 kilogrammes de sel marin à 94 %, soit 153 kilogrammes de chlorure de sodium pur. Bien que ces chiffres paraissent extrêmement faibles au professeur Lunge, M. Aimé Gardair, de Marseille, à qui j'en suis redevable, pourrait peut-être lui signaler les résultats encore meilleurs qu'il a obtenus depuis les récents perfectionnements apportés à sa fabrication.

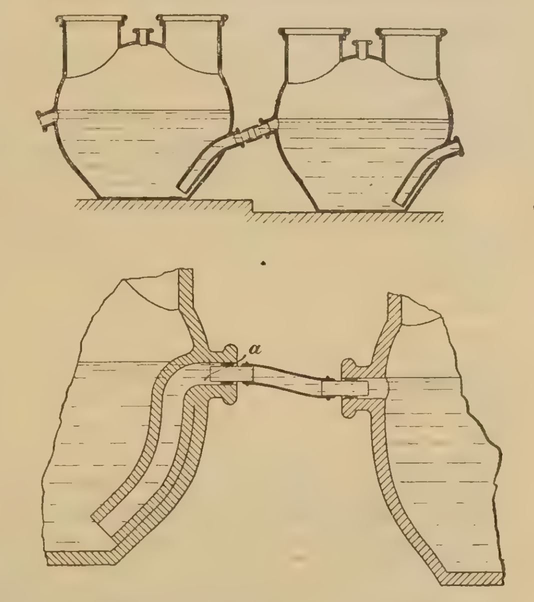
Les touries à acide chlorhydrique.

Par **M. Pützer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, p. 745).

La figure 1 représente une nouvelle forme de tourie pour la condensation des gaz, et particulièrement utilisable dans la fabrication de l'acide chlorhydrique. Cette forme de tourie est basée sur le principe du contre-courant.

L'inconvénient principal du système employé jusqu'ici (*fig.* 2) est que, grâce à la forme irrégulière de la tourie elle-même et à son manque de stabilité, l'air pénètre avec la plus grande facilité dans les tubes de jonction, même lorsque tout le système de condensation est établi sur un plan horizontal. Ces bulles de gaz contrarient naturellement la circulation du liquide. Non seulement elles entraînent parfois des accidents de fabrication, mais encore elles entraînent forcément des pertes de gaz condensables, puisque chacune d'elles agit comme un ventilateur à l'intérieur de la tourie. Il s'ensuit que la tourie reçoit plus de liquide qu'elle ne peut en évacuer. Dès lors, le niveau monte, se propage de proche en proche jusqu'au point d'admission du liquide de condensation. En ce point, non seulement le liquide déborde, mais le gaz pénètre beaucoup plus difficilement. Si les bulles d'air s'accumulent en plusieurs points du système, l'inconvénient que je viens de signaler peut conduire parfois à un arrêt complet de la circulation.



L'inconvénient est encore plus grave si les touries sont disposées en cascade, comme l'indique Lunge [1]. C'est cette disposition qui est représentée dans la figure 2. La différence de niveau entre deux éléments successifs est de 20 millimètres ; c'est plus qu'il n'en faut pour favoriser les rentrées d'air au point *a*.

La nouvelle forme de tourie que j'ai adoptée possède tous les avantages de l'ancienne, sans en présenter les inconvénients. La hauteur du liquide est la même que dans le système actuel ; mais l'inconvénient des bulles d'air est éliminé puisque, pour une inclinaison quelconque du tube, la différence des niveaux peut être réglée de manière à assurer l'écoulement continuel du liquide d'une tourie à la suivante. Les tubes de communication sont presque droits. Leur nettoyage est donc très facile, et c'est là un point essentiel si l'on se rappelle que les gaz, et principalement ceux provenant des fours à sulfate de soude, entraînent toujours avec eux une assez grande quantité de fumée et de poussières qui se déposent sur le fond de la première tourie et finissent par obstruer le tube adducteur. Enfin, la stabilité de ces nouveaux appareils est plus grande, et leur prix n'est pas plus élevé que celui des anciennes touries.

Etude sur la formation et la composition du chlorure de chaux.

Par **M. Hugo Ditz**.

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 7).

Etudier la formation du chlorure de chaux, rechercher la composition exacte du produit que l'on obtient par l'action du chlore gazeux sur l'hydrate de calcium sec, établir enfin les formules qui rendent compte de cette composition, tel est le problème multiple que beaucoup de chimistes ont cherché à résoudre depuis cinquante ans. Dans l'état actuel de la question, l'hypothèse qui semble le mieux s'accorder avec les faits est la suivante. Le produit que l'on obtient par l'action du chlore gazeux sur l'hydrate de chaux sec contient trois corps qui sont respectivement : $Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OCl \end{matrix}$, H^2O et CaO. Le chlorure de chaux du commerce contient toujours ces trois corps

(1) Lunge. — *Handbuch der Sodaindustrie*, 2e édit., Vol. II, p. 297.

en proportions variables. Y a-t-il *combinaison* de H^2O avec $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$ et dans quelles proportions ? Y a-t-il *combinaison* de H^2O et CaO, et dans quelles proportions ? Enfin, les composés CaO et $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$ forment-ils un simple mélange mécanique, ou bien une combinaison chimique dissociable par l'eau ? A vrai dire, ces trois points ne sont pas encore fixés avec certitude.

Belley avait supposé que le résidu de chaux que l'on obtient par lessivage du chlorure commercial représente simplement la chaux n'ayant pas subi l'action du chlore, ses particules s'étant trouvées à l'abri de toute action de ce gaz. Mais des recherches ultérieures ont conduit d'autres chimistes à admettre que le résidu $Ca(OH^2)$ doit être considéré comme provenant d'une *combinaison chimique*. Quelle est la nature de cette combinaison. Comment s'accomplit-elle ? Quelle rôle doit-elle jouer dans la préparation du chlorure de chaux ? Autant de points restés obscurs, puisque les équations qui prétendent rendre compte de ces faits ont été reconnues inexactes par la suite. Quant aux variations des proportions de chlore actif dans le chlorure de chaux, elles restent également inexpliquées.

En cherchant, à mon tour, à expliquer la formation du chlorure de chaux, je suis d'autant moins enclin à affirmer l'exactitude de mes hypothèses, qu'elles sont toutes basées sur les travaux d'autres chimistes, et qu'elles exigeraient, pour être vérifiées, un grand nombre d'expériences de contrôle qui ne sont pas encore terminées.

En examinant les résultats fournis par mes prédécesseurs dans cette étude, j'ai été frappé par le fait suivant : Si l'on a soin de faire entrer en ligne de compte les impuretés de la chaux, la proportion d'eau nécessaire à sa transformation en hydrate, enfin des réactions secondaires qui peuvent donner naissance à du chlorure de calcium $CaCl^2$ ou a du chlorate de chaux $CaCl^2O^6$, on constate que la teneur en chlore actif varie suivant une règle fixe. Cette circonstance m'a amené à supposer que la réaction qui s'opère entre le chlore et la chaux n'est pas simple, et qu'on ne saurait l'exprimer par une équation unique. J'ai admis, comme possible, la formation d'un produit intermédiaire qui, fixant une nouvelle quantité de chlore, régénererait de la chaux. Cette chaux, subissant à son tour l'action du chlore, fournirait de nouveau le produit intermédiaire, en quantité évidemment plus faible que dans le premier cas. La teneur du mélange en chlore actif augmenterait ainsi graduellement. Enfin, si ce *processus* a théoriquement pour terme final la transformation intégrale de la chaux en chlorure, il se peut qu'en pratique la réaction soit limitée à un état d'équilibre entre les différents corps en présence.

En résumé, le principe de ma théorie relative à la formation du chlorure de chaux repose sur les équations :

(1) $$2Ca\,(OH)^2 + Cl^2 = CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2H^2O$$

$$2(CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2H^2O) = 2Ca\,(OH)^2 + 2Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2H^2O.$$

$$2Ca\,(OH)^2 + Cl^2 = CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2H^2O.$$

---

(2) $$2CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2H^2O + Cl^2 = 2Ca\langle^{Cl}_{OCl} + CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 4H^2O.$$

D'après ce qui précède, il est évident que l'opération peut se poursuivre dans le même sens, en sorte que l'on obtiendra des chlorures de chaux ayant respectivement pour formules :

(3) $$6Ca\langle^{Cl}_{OCl} + CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 8H^2O$$

(4) $$14Ca\langle^{Cl}_{OCl} + CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 16H^2O, \text{ etc.}$$

La formule générale du chlorure de chaux serait donc :

$$(2n - 2)\,Ca\langle^{Cl}_{OCl} + CaO.Ca\langle^{Cl}_{OCl} + 2nH^2O.$$

Dans cette formule, $n = 1, 2, 2^2, 3^3$...

J'ai recherché, dans les travaux publiés antérieurement sur ce sujet, les résultats d'expériences

qui tendraient le mieux à prouver l'existence du produit intermédiaire $CaO.Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$. Voici d'abord ce que disent Lunge et Schäppi [1] :

« Nos expériences sur les résidus laissés par dissolution du chlorure de chaux laissent supposer l'existence d'un composé chloré insoluble qui se formerait par suite d'une réaction secondaire, et qui n'est décomposé que très lentement par l'eau ».

Antérieurement [2], les mêmes auteurs avaient écrit ceci :

« Dans tous les cas, il paraît certain que l'excès de chaux que l'on obtient comme résidu de la dissolution du chlorure doit entrer en ligne de compte dans la formule de constitution de ce corps. Lorsqu'on traite par l'eau les chlorures de chaux — même les plus riches en chlore actif — le résidu insoluble ne ressemble en rien, comme aspect, à l'hydrate de chaux mis en œuvre dans la fabrication. C'est un corps floconneux, volumineux, analogue à la chaux que l'on obtiendrait par précipitation d'une de ses combinaisons. On se trouve là en présence d'un phénomène particulier dont l'explication est encore à fournir ».

Opl [3] est arrivé aux mêmes conclusions que J. Kolb : En dehors du composé $CaOCl^2$, la formule de constitution du chlorure de chaux doit tenir compte des composés $Ca(OH)^2$ et H^2O.

Tel est encore l'opinion de Davis. Salzer admet, au contraire, que le chlorure commercial contient *à l'état libre*, soit de la chaux caustique CaO, soit de l'hydrate $Ca(OH)^2$, soit enfin de l'oxychlorure. Enfin, je rappelerai que, d'après Lunge, le résidu insoluble dans l'eau contient plus de chlore actif qu'un égal volume de la solution, et que, pour les titrages, il est indipensable de prélever les échantillons sur le mélange bien agité.

L'existence du composé $CaO\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$ dépend évidemment, en première ligne, de la possibilité de la réaction exprimée par la formule (1). Or, celle-ci est vérifiée par ses conséquences qui jettent un jour nouveau sur quelques particularités encore inexpliquées.

Et d'abord, en ce qui concerne la possibilité de l'équation (1), je rappelle que Fresenius [4], se basant sur les expériences de Rose, indique que la formation du chlorure de chaux exige à la fois deux molécules d'hydrate de chaux $2Ca(OH)^2$ et deux atomes de chlore Cl^2. Il est certain que la formation du chlorure de chaux d'après l'équation :

$$4Ca(OH)^2 + 4Cl = 2CaO.(CaCl^2) + CaO^2Cl^2 + 4H^2O$$

est inadmissible, tant à cause de la trop forte proportion de chlorure de calcium qu'elle implique qu'en raison de la limite supérieure (32,42 %) beaucoup trop faible qu'elle fixe pour le chlore actif.

Lunge, dans son *Traité de la fabrication de la soude*, se borne à dire que les observations de Rose sont entachées d'erreur. Mais, même en faisant abstraction des deux points que je viens de signaler (trop forte proportion de chlorure de calcium et trop faible proportion de chlore actif), je ne vois pas en quoi les conclusions de Rose pourraient être incriminées. En tout cas, elles s'accordent fort bien avec les données de l'équation (1) et ne sont en contraction avec aucun fait pratique.

Pour faciliter les explications qui vont suivre, j'indique, dans le tableau ci-dessous, les pourcentages correspondant aux diverses formules établies précédemment.

Formules	Cl	CaO	H^2O totale	Pour une molécule $Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$: 1/2 H^2O	Pour une molécule $Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$: 1 H^2O	Eau fixée mécaniquement pour chaque ($2H^2O$)	$CaO.Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$	Dans le résidu : CaO	Dans le résidu : → $Ca(OH)^2$	Chlore dégagé par CO_2
(1)	32,42	51,14	16,44	—	—	16,44	83.56	25,57	33,78	—
(2)	41,85	44,01	14,14	3.54	7,07	7,07	35,95	11,00	14,53	27,89
(3)	45,64	41,14	13,22	4,96	9,91	3,31	16,80	6,79	6,79	39,11
(4)	47,14	39,67	12,75	5,63	10,80	1,59	8,10	3,27	3,27	44,00

Les chiffres de ce tableau nous conduisent directement à un premier résultat. D'après les équations que j'ai données plus haut, il peut exister des chlorures de chaux à 32,42, 41,85, 45,24 % de chlore actif. En pratique, la série s'arrête à la formule (3), et l'on pourrait en donner la raison suivante : en raison de la faible proportion d'eau devenue disponible pour une nouvelle formation du composé $Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$ (dans le cas actuel 3,31 %), l'action de cette eau sur le composé $CaO.Ca\begin{smallmatrix}Cl\\OCl\end{smallmatrix}$

(1) *Chem. Ind.*, 1881, p. 289. — (2) *Dingl. Polyt. J.*, 1880, 237, 63. — (3) *Dingl. Polyt, J.*, 1875, 215, 232.
(4) *Lieb. Ann. Chem.*, 1861, 118, 317.

ne peut plus se produire, même en présence des 4 °/₀ d'eau en excès que contient l'hydrate $Ca(OH)^2$. Cette dernière condition s'explique peut-être par un englobage mécanique du composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ par le composé $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + nH^2O$ déjà formé ; mais cet englobage n'aurait, en tout cas, rien de commun avec le phénomène suggéré par Bolley-Wolters et admis par Lunge pour expliquer la présence de chaux non chlorée. D'après ces auteurs, ce serait le chlorure de chaux déjà formé qui protégerait la chaux caustique contre toute action ultérieure du chlore. Cette explication est insoutenable si l'on admet, d'autre part, que l'hydrate de chaux maintenu sous une couche de chlorure de chaux de 100 millimètres d'épaisseur peut elle-même se transformer encore en chlorure. Si le corps englobé était réellement de l'hydrate de chaux *actif*, le chlorage s'effectuerait de lui-même et sans interruption. Le fait même que cette condition n'est pas réalisée est une nouvelle preuve de l'existence du composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ ou tout au moins de la non existence d'hydrate de chaux libre dans le clorure de chaux.

En fait, ce n'est pas le chlore qui devient incapable d'agir sur le composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ mais bien l'eau. D'après la formule (3), le composé $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}\ nH^2O$ est en quantité cinq fois plus forte que le composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$. Ce dernier ne peut donc recevoir l'eau nécessaire à sa décomposition que des 3,31 °/₀ du corps $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}\ nH^2O$ en contact immédiat avec lui, tandis que les couches plus éloignées, non seulement ne cèdent pas leur eau, mais encore la retiennent avec la plus grande énergie en raison de leurs propriétés hygroscopiques. Dans ces conditions, et malgré l'excès d'eau que contient la chaux hydratée, le composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ ne trouve pas l'élément nécessaire à sa décomposition. Cette hypothèse est, d'ailleurs, confirmée par les travaux de Opl, Scheurer-Kestner et Schäppi.

J'ai essayé de soumettre cette question au calcul ; mais j'ai dû y renoncer, les données elles-mêmes étant par trop hypothétiques. Quoi qu'il en soit, il me semble impossible de réaliser pratiquement un chlorure de chaux répondant à la formule (4), puisque, dans ces conditions, l'hydrate de chaux retiendrait un excès d'eau s'élevant à 25 °/₀.

On peut démontrer d'une autre façon que ce n'est pas l'englobage du composé $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ qui empêche l'action ultérieure du chlore. En effet, en prolongeant l'action de ce gaz, et si le corps $CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ ne peut plus être décomposé par l'eau, la teneur en chlore actif baisse et il se forme du chlorure de calcium $CaCl^2$, dont la présence, en plus ou moins grande quantité dans tous les chlorures de chaux, avait suggéré de nombreuses hypothèses, aujourd'hui reconnues fausses, sur la formation de ce produit. La réaction est la suivante :

$$CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + Cl^2 = CaCl^2 + CaO + O + Cl^2$$

$$2CaO + 2H^2O = 2Ca(OH)^2$$

$$2Ca\,(OH)^2 + Cl^2 = CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + 2H^2O$$

$$2(CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + H^2O) + Cl^2 = 2CaCl^2 + CaO.Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + 2H^2O + O^2$$

Un exemple de chlorure de chaux répondant à la formule (1) est démontré comme possible par les recherches dé à citées de Fresenius. La formule (2) répond à un chlorure de chaux analysé par Pattinson [1]. Enfin, la composition du chlorure de formule (3) a été donnée par Lunge.

(1) Lunge. — *Handl. der Sodaind.*, p. 419 B.

Voici la composition de ces trois chlorures, que l'on peut rapprocher des chiffres contenus dans le tableau précédent :

	CaO totale	Cl actif	CaO correspondant à CaO $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$
(1)	52,12	31,44	27,33
(2)	44,12	41,05	11,80
(3)	41,27	45,50	5,40

Comme on le voit, ces nombres concordent assez bien avec ceux que donnerait le calcul des équations (1), (2) et (3) respectivement. Je me hâte d'ajouter qu'il ne s'agit pas là d'un cas général et que, pour une même chaux employée, on peut obtenir des résultats s'écartant plus ou moins de ceux-ci, suivant le degré d'hydratation de la chaux, la température de l'opération, la durée d'action du chlore, etc. Mais le facteur principal est, sans aucun doute, l'excès plus ou moins grand d'eau que retient l'hydrate de calcium.

Contrairement à l'opinion de Kolb, qui admet une molécule d'eau par molécule de $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$ Göpner, Kopfer et Opl admettent moins d'une molécule.

En particulier, les expériences de Opl l'ont conduit, à formuler les conclusions suivantes :

1) Le chlorure de chaux retient une proportion d'eau moindre que celle indiquée par la formule $CaOCl^2.H^2O$.

2) Des recherches, en vue de déshydrater totalement le chlorure de chaux, ont montré que ce corps commence à perdre du chlore bien avant d'avoir perdu toute son eau.

3) Le composé $CaOCl^2$ ne peut exister sous l'état indiqué par cette formule, ou, en d'autres termes, il ne peut exister indépendamment d'une certaine proportion d'eau ; mais cette proportion n'est pas en rapport atomique avec $CaOCl^2$. La quantité d'eau nécessaire à l'existence du composé $CaOCl^2$ est d'autant plus grande que ce composé contient moins d'hydrate de chaux libre.

Les conclusions que Lunge et Schäppi ont cru pouvoir tirer de leur recherches relatives à l'eau d'hydratation du chlorure de chaux me paraissent incorrectes. Voici d'abord les résultats de leurs essais :

	Chlorure de chaux à 43,09 % de chlore actif	Chlorure de chaux à 40,08 % de chlore actif
Perte à 150° C	12.24 % H^2O	12,66 % H^2O
— au rouge	4,79 % H^2O	2,93 % H^2O
Total	17,03 % H^2O	15,59 % H^2O

L'hypothèse émise par Lunge, que l'eau dégagée au rouge provient de l'hydrate de calcium mélangé mécaniquement au chlorure de chaux est doublement fausse. En effet :

1° 4,79 % H^2O correspondraient à 19,7 % $Ca(OH)^2$. Or, d'après les analyses de Lunge lui-même, le chlorure de chaux essayé ne contenait que 6,8 % d'hydrate de chaux libre.

2° Il y a contradiction absolue à dire qu'un chlorure de chaux, qui ne contient que 40 % de chlore actif et renferme plus d'hydrate de calcium libre que le chlorure à 43 % de chlore actif, dégage moins d'eau que ce dernier à la température du rouge.

Des recherches de Lunge sur l'eau d'hydratation, je tire, quant à moi, les conclusions suivantes :

L'eau d'hydratation du chlorure de chaux, nécessaire à la stabilité même du composé $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$ s'élève à 1 molécule par molécule du composé $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$.

A 150° le chlorure de chaux perd l'eau combinée mécaniquement, et par là il faut entendre aussi bien l'eau combinée à la chaux primitive que celle ($2H^2O$) mise en liberté par suite des réactions (3) ou (2). A cette même température, le chlorure de chaux perd une partie (probablement la moitié) de son eau d'hydratation. A la température du rouge sombre, il perd le reste de son eau d'hydratation, soit environ une demi-molécule H^2O par molécule de $Ca\langle^{Cl}_{OCl}$.

Je reviens maintenant sur les transformations que subit le chlorure de chaux sous l'action de la chaleur.

Si l'on fait agir l'acide carbonique sur le chlorure de chaux à haute température, il se dégage du chlore. Mais, même en poussant la température à 100°, l'acide carbonique ne peut déplacer la

totalité du chlore actif. Une partie de ce chlore se retrouve dans le résidu à l'état de chlorure de calcium $CaCl^2$, une autre partie à l'état de chlorate $CaCl^2O^6$, enfin, une troisième partie à l'état de chlore actif.

Jusqu'ici on n'avait pas réussi à expliquer ce dégagement incomplet du chlore actif. Il devient, au contraire, très facile de s'en rendre compte si l'on admet l'existence du composé intermédiaire $CaO.Ca{<}^{Cl}_{OCl}$. En effet, tandis que l'acide carbonique agit sur $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ suivant l'équation :

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CO^2 = CaCO^3 + Cl^2$$

son action sur le composé $CaO.Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ est toute différente, et peut être représentée par l'équation :

$$CaO.Ca{<}^{Cl}_{OCl} + CO^2 = CaO.CO^2 + CaCl^2 + O$$

et c'est précisément ce chlorure de calcium $CaCl^2$ que l'on retrouve dans le résidu.

Mais, d'autre part, l'oxygène mis en liberté, comme nous venons de le voir, agit à l'état naissant sur la partie du composé $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ qui n'est pas encore décomposée. Cette action s'exprime ainsi :

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 5O = CaCl^2O^6$$

et explique, dès lors, la présence du composé $CaCl^2O^6$ dans le résidu. Quant à la présence, dans ce même résidu, d'une certaine quantité de chlore actif, elle s'explique naturellement par l'action insuffisamment prolongée de l'acide carbonique.

Les résultats expérimentaux fournis par Schäppi concordent parfaitement avec cette manière de voir.

Dans le mémoire publié par Stahlschmidt sur la constitution du chlorure de chaux ([1]), je trouve, au contraire, quelques appréciations qui me paraissent erronées. Ainsi, en faisant agir l'acide sulfureux sur le chlorure de chaux, Stahlschmidt a trouvé, outre du sulfate de chaux, 30,74 % de chlorure de calcium : et il explique la présence de ce corps par la réaction :

$$CaCl^2O^2 + CaH^2O^2 + CaCl^2 + 2SO^2 = 2CaSO^4 + 2HCl + 2CaCl^2$$

En réalité, la réaction me paraît plutôt devoir être exprimée par les équations :

$$(1)\quad 2Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2H^2O + 2SO^2 = 4HCl + 2SO^4Ca$$

$$(2)\quad CaO.Ca{<}^{Cl}_{OCl} + SO^2 = \underbrace{CaO.SO^2.O}_{SO^4Ca} + CaCl^2$$

$$2CaCl{<}^{Cl}_{OCl} + CaO{<}^{Cl}_{OCl} + 2H^2O + 3SO^2 = CaCl^4 + 3SO^4Ca + 4HCl.$$

Alb. Wilms ([2]) a chauffé le chlorure de chaux à 110°, en tube scellé, avec un excès d'acide acétique. Dans ces conditions, il admet que, par substitution, la moitié du chlore actif se fixe à l'acide acétique, tandis que l'autre moitié donne avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique. Celui-ci décomposerait alors l'acétate de chaux avec formation de chlorure de calcium et d'acide acétique. Le chlorure de chaux employé contenait 39,20 % de chlore total. Après traitement par l'acide acétique comme je viens de l'indiquer, il n'en contenait plus que 19,74 %. D'après Wilms, la transformation s'effectuerait d'après les équations suivantes :

$$(a)\quad 4Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 6CH^3COOH = {}^{CCl^3COO}_{CCl^3COO}{>}Ca + 2\,{}^{CH^3COO}_{CH^3COO}{>}Ca + CaCl^2 + 4H^2O + 2H^2$$

---

(1) *Dingl. Polyt. Journ.*, 1876, 221, 340.
(2) *Dingl. Polyt. Journ.*, 1873, 209, 204.

$$(b)\qquad 2CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + 4CH^3COOH = 2\left.\begin{matrix}CH^3COO\\ CH^3COO\end{matrix}\right\rangle Ca + 2CaCl^2 + 2H^2O + O^2$$

$$(c)\qquad 2H^2 + O^2 = 2H^2O.$$

En totalisant (*a*) et (*b*), on a :

$$2\left[2Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + 4H^2O\right] + 10CH^3COOH = \left.\begin{matrix}CCl^3COO\\ CCl^3COO\end{matrix}\right\rangle Ca + 3CaCl^2 +$$
$$+ 4\left.\begin{matrix}CH^3COO\\ CH^3COO\end{matrix}\right\rangle Ca + 16H^2O.$$

J'ai encore quelques mots à dire sur la façon dont se comporte le chlorure de chaux sous l'action de la chaleur. Voici, à ce sujet, les indications fournies par Stahlschmidt :

Le chlorure de chaux, maintenu à 100°-110° au bain d'air, dégage de l'eau et du chlore. A 300°, il se dégage de l'oxygène pur, et ce dégagement continue à la température du rouge. D'après Stahlschmidt, une molécule de chlorure de chaux fournit un atome d'oxygène à 300°C. et un demi-atome à la température du rouge.

En combinant et résumant les observations qui précèdent, je crois que la décomposition du chlorure de chaux sous l'action de la chaleur peut être représentée par les équations suivantes :

A 150°–180°, nous avons d'abord, pour le chlorure (3) :

$$(1)\quad 6Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + 8H^2O = 3CaCl^2 + 3CaO,H^2O + CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. +$$
$$+ 3O + 5H^2O + 3Cl^2.$$

Au rouge faible, nous avons ensuite :

$$(2)\qquad CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. = CaO + CaCl^2 + O.$$

Enfin au rouge vif :

$$(3)\qquad 3CaO.H^2O = 3CaO + 3H^2O.$$

La composition du résidu est alors donnée par l'équation totale suivante :

$$6Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + 8H^2O = 4CaCl^2 + 4CaO + 8H^2O + 3Cl^2 + 4O.$$

A 150°-180°, l'eau retenue par le chlorure de chaux est *la moitié de l'eau d'hydratation de la chaux provenant de la décomposition du chlorure* $Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right.$, et non pas, comme le dit Lunge, *l'eau de l'hydrate* $Ca(OH)^2$ *mélangé mécaniquement.*

D'après l'équation (3) un chlorure de chaux correspondant à la formule (1), et qui ne renferme que le composé $CaO.Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right.$ ne devrait pas dégager trace de chlore. C'est précisément ce qu'a observé Hurter en chauffant jusqu'à l'incandescence un chlorure de chaux pauvre (27–29 °/₀ de chlore actif).

En ce qui concerne cette action de la chaleur sur le chlorure de chaux, je m'abstiens de formuler aucune conclusion définitive avant d'avoir terminé les expériences que je poursuis actuellement sur ce sujet. Si ces expériences confirment mon hypothèse, nous aurons alors, il me semble, une base solide, pour affirmer la constitution réelle du chlorure de chaux. Cette constitution serait bien $Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right.$, mais la molécule, exprimée par la formule $2\,(Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OCl\end{matrix}\right. + H^2O)$ rendrait très bien compte des phénomènes de décomposition que je viens d'exposer.

VERNIS

Sur quelques propriétés du copal d'Afrique.

Par **M. Max Bottler.**

(*Dingler's Polytechnisches Journal*, 1897, n° 9, p. 212).

Les recherches qui suivent ont été entreprises principalement dans un but pratique. Elles ont porté sur les produits suivants : copal jaune et copal blanc de Benguela, copal de Sierra-Leone, copal blanc et copal rouge d'Angola, copal du Congo, copal de Zanzibar. Les expériences avaient pour but de déterminer la manière dont ces résines se comportent avec les solutions de potasse et de soude caustique de différentes concentrations, avec les mélanges alcalins, l'ammoniaque, la potasse et la soude alcooliques et les acides. On a aussi étudié l'action des acides et des solutions de sels métalliques sur les solutions alcalines de résine de copal, et finalement on a recherché des dissolvants appropriés des résines.

A. — *Copal jaune de Benguela.* (Densité, 1,066 ; point de fusion, 185°C).

Traité à 15° par une solution à 10 — 15 °/₀ de potasse caustique, ce copal s'est gonflé, mais une petite quantité seulement de résine est entrée en solution. La solution avait une coloration jaune. Mais si l'action était plus prolongée et la lessive moins concentrée (8 °/₀), la solubilité du copal était un peu plus grande. Avec une solution à 10 — 15 °/₀ de soude caustique, il se comportait à peu près comme avec les solutions de potasse caustique. La plus grande solubilité a été observée en abandonnant le copal à chaud pendant six semaines avec une solution à 5 — 10 °/₀ de soude caustique. Le résidu obtenu après le traitement du copal par les alcalis a été de nouveau additionné de soude caustique et chauffé à l'ébullition au bain-marie. La lessive n'a dissous qu'une petite quantité de résine, et la solution soumise à l'ébullition prolongée a de nouveau laissé déposer une masse gélatineuse. Il est à remarquer que le copal employé pour ces expériences a été préalablement réduit en une poudre grossière et abandonné pendant douze semaines sur des planches dans un local dont la température variait de 15 à 20°. Avant d'être soumis à l'action des lessives, le copal a été réduit en une poudre fine.

Traité par l'ammoniaque concentrée, le copal s'est gonflé et dissous en très petite quantité en formant une solution jaune. Par l'action prolongée de l'ammoniaque étendue, la solubilité du copal semblait augmenter.

Les solutions et les masses gélatineuses ainsi obtenues moussaient quelque peu avec l'eau. Le dernières laisaient toujours un résidu gonflé qui ne pouvait être saponifié. Pour déterminer l'action des mélanges alcalins sur le copal (en vue de la fabrication des savons et des couleurs de résine), celui-ci a été traité par une dissolution de 25 grammes de soude caustique pure (96 °/₀) et de 83 grammes de bicarbonate de soude pur dans 2 litres 5 d'eau distillée. Ce mélange s'est bien conservé, mais les résultats qu'il a donnés n'était pas satisfaisants. Il en a été de même de la méthode employée pour la première fois par Schrötter pour la saponification de la résine de Dammar. D'après cette méthode, le copal est dissous en majeure partie dans de l'essence de térébenthine rectifiée que l'on abandonne à elle-même pendant longtemps. La solution est additionnée de potasse caustique et soumise à l'ébullition jusqu'à élimination complète de l'essence de térébenthine. J'ai obtenu de cette manière une solution trouble qui a de nouveau laissé déposer la résine au bout de quelque temps. Le résultat est bien meilleur lorsqu'on fait agir sur le copal une solution alcoolique de potasse ou de soude.

20 grammes de potasse caustique pure ont été dissous dans 200 grammes d'alcool à 90 °/₀ (0,83 de densité), et le copal finement pulvérisé a été abandonné à la température ordinaire pendant plusieurs jours avec la solution ainsi obtenue. Le copal ne s'est dissous d'abord qu'en partie. Mais, par l'échauffement au bain-marie et par la digestion prolongée, on a obtenu une masse sirupeuse brunâtre et une solution brune. Celle-ci moussait fortement avec l'eau, ce qui dénotait une profonde saponification. Le traitement réitéré par la potasse alcoolique et la digestion prolongée ont abouti à la saponification complète du copal.

Le savon de résine obtenu donnait avec l'eau une solution jaune un peu trouble.

Par l'action de la soude alcoolique, le copal a été presque entièrement saponifié Le savon obtenu avait une couleur brun jaunâtre et était soluble dans l'eau avec une coloration jaune. Par l'addition d'acide chlorhydrique étendu à la solution alcaline de copal, il s'est formé un dépôt floconneux d'acide résinique. A l'état sec, l'acide résinique présente une masse jaune rougeâtre qui se laisse facilement réduire en une poudre fine et jaune.

Les solutions de sels métalliques provoquent la formation de précipités colorés dans les solutions de savon de copal. Le chlorure de magnésium produit un précipité blanc jaunâtre, le sulfate ferreux un précipité gris vert, le sulfate de cuivre un précipité bleu verdâtre, l'alun chromique un précipité gris vert, l'acétate de plomb un précipité blanc, le sulfate manganeux un précipité blanc jaunâtre. Comme il a été mentionné plus haut, le copal jaune de Benguela est presque entièrement soluble dans l'essence de térébenthine. Pour dissoudre le copal, il faut employer une vieille essence (ozonisée). On introduit le copal pulvérisé (et préalablement gardé pendant un certain temps dans un local à température modérée), dans une capsule un peu plate, on ajoute de l'essence de térébenthine et on la laisse agir à l'air pendant quelques jours. On chauffe ensuite pendant un certain temps au bain-marie en remuant le mélange, on abandonne de nouveau à l'air et on complète la dissolution en chauffant encore une fois au bain-marie. Pour rendre le copal plus aisément soluble dans l'essence de térébenthine, on l'étend préalablement en poudre fine sur des assiettes plates en l'aspergeant de temps à autre d'essence de térébenthine au moyen d'un pulvérisateur.

Tout ce qui vient d'être dit sur la solubilité du copal de Benguela dans la térébenthine s'applique également aux autres sortes de copal d'Afrique. Le copal jaune de Benguela doit préalablement être torréfié, c'est-à-dire chauffé pendant quarante-huit heures à 120°. Il se dissout complètement dans l'alcool amylique, ainsi que dans l'éther. Il se dissout en grande partie dans l'acétone. Si on le laisse gonfler préalablement dans l'éther, on peut le dissoudre ensuite dans l'alcool à chaud, après une longue digestion. En jetant la solution alcoolique dans une grande quantité d'eau, on obtient la résine à l'état pur. Sa solubilité est la même que celle de la résine brute. Le copal jaune de Benguela se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge brunâtre.

B. — *Copal blanc de Benguela*. (Densité, 1,095 ; point de fusion, 190°).

Traité par une solution à 10 — 15 % de potasse caustique (à la température de 15°), ce copal s'est gonflé en une masse gélatineuse en prenant une coloration jaune brunâtre. Il se dissout en plus forte proportion que le copal jaune, en formant une solution jaune. Traité par la soude caustique, il s'est également dissous en plus grande quantité que le copal A. Le résidu insoluble, traité à plusieurs reprises par la soude caustique, s'est comporté comme le résidu du copal A, mais la saponification était un peu plus accentuée. Traité par l'ammoniaque, le copal est redevenu gélatineux et a pris une coloration brunâtre, mais il était peu soluble. Il s'est montré réfractaire à l'action des mélanges alcalins En le faisant dissoudre dans l'essence de térébenthine rectifiée, ajoutant de la potasse caustique et évaporant l'essence, on a obtenu une solution trouble qui a laissé déposer de la résine au bout d'un certain temps.

Par l'action de la potasse alcoolique, il s'est formé d'abord une masse jaune brun et gélatineuse qui n'était que partiellement soluble dans l'eau. Même par un traitement réitéré à la potasse alcoolique, on n'est pas arrivé à saponifier complètement le copal. Il restait toujours une substance brune insaponifiable.

La soude alcoolique ne l'a pas saponifié complètement non plus. Il est resté une masse visqueuse. Le savon obtenu était jaune brun, de consistance visqueuse. Il donnait avec l'eau une solution rouge brun. Par l'addition d'acide chlorhydrique étendu à la solution de savon, il s'est formé un dépôt floconneux d'acide résinique. Séché et broyé, celui-ci se présentait en une poudre faiblement colorée en jaune.

Traitée par différentes solutions de sels métalliques, la solution alcaline de ce copal a donné les mêmes précipités que le copal A.

Pour dissoudre le copal, il convient de le torréfier préalablement. Il est soluble dans l'éther, l'acétone et aussi dans l'alcool chaud après gonflement préalable dans l'éther. La résine pure a été préparée comme il a été décrit en A. Elle possède une couleur blanche et se comporte, au point de vue de sa solubilité, comme la résine brute.

Le copal blanc de Benguela est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge brun.

C. — *Copal de Sierra-Leone*. (Densité, 1,0645 ; point de fusion, 195°).

Traité par la potasse caustique, ce copal se gonfle légèrement, mais reste peu soluble. La portion dissoute a une coloration jaune. Avec la soude caustique il se comporte généralement comme avec la potasse. Traité par l'ammoniaque, il se gonfle fortement en une masse gélatineuse ; par le repos prolongé, il se forme deux couches gélatineuses : une couche supérieure blanchâtre et une couche inférieure jaunâtre. La digestion prolongée avec l'ammoniaque détermine une profonde saponification. Le copal est peu soluble dans le mélange alcalin.

Traité par l'essence de térébenthine et la potasse, comme il a été décrit plus haut, il s'est dissous en partie, en formant une solution jaune qui a laissé déposer au bout d'un certain temps de la résine. En traitant le copal par la potasse caustique en solution alcoolique, comme il a été indiqué en A, on a obtenu une masse en partie gélatineuse, en partie visqueuse. Celle-ci était par-

tiellement soluble dans l'eau. La solution était trouble et mousseuse et ressemblait à de l'eau de savon.

Le second traitement à la potasse alcoolique a fourni un savon gélatineux, blanc jaunâtre et entièrement soluble dans l'eau.

Traité par la soude, le copal s'est saponifié, mais incomplètement. On a obtenu ainsi un savon gélatineux et quelque peu visqueux d'un blanc jaunâtre.

Par l'addition d'acide chlorhydrique étendu à la solution de savon de résine, il s'est formé un précipité floconneux d'acide résinique. Séché et broyé, celui-ci se présentait en une poudre blanc jaunâtre.

Les solutions de sels métalliques ont provoqué dans la solution alcaline de la résine des précipités semblables à ceux obtenus en A et B. Pour amener le copal à se dissoudre, il convient de le torréfier préalablement. La résine brute, après gonflement dans l'éther, n'est qu'à moitié soluble dans l'alcool chaud, tandis que la résine torréfiée se dissout presque entièrement, surtout après une digestion prolongée. La résine torréfiée est complètement soluble dans l'éther, mais la solution est trouble. Mise en digestion pendant un temps assez prolongé avec l'acétone, la résine se dissout en majeure partie, mais dans ce cas aussi, la solution est trouble. Les solutions de copal doivent donc être filtrées après repos prolongé. La laine de verre sera employée avec avantage pour cette opération.

Traité par l'acide sulfurique concentré, le copal fournit une solution rouge foncé.

D. — *Copal blanc d'Angola.* (Densité, 1,036 ; point de fusion, 245°).

Ce copal a été traité par la potasse et la soude comme les précédents. La potasse caustique l'a transformé en une masse gélatineuse blanc jaune. Il s'est déposé de petits grumeaux blanc et gélatineux qui moussaient avec l'eau. Sous l'action prolongée de la potasse, le copal s'est dissous en proportion considérable en formant une solution jaune clair. Avec la soude caustique, il s'est comporté exactement comme avec la potasse. Traité par l'ammoniaque, il est devenu gélatineux et ne s'est dissous en petite quantité qu'au bout d'un espace de temps considérable.

Le copal d'Angola s'est montré beaucoup plus facilement attaquable par le mélange alcalin que les précédentes sortes. De même, traité par l'essence de térébenthine et la potasse caustique, il s'est dissous en très forte proportion. En traitant le copal par la potasse alcoolique, on a obtenu finalement un savon mou et jaune brun qui moussait fortement avec l'eau et s'y dissolvait complètement. Ce copal a donc pu être entièrement saponifié. Avec la soude alcoolique on a obtenu un savon qui avait les mêmes propriétés que le savon à la potasse. Dans la solution du savon potassique, l'acide chlorhydrique étendu a produit un fort précipité d'acide résinique. Celui-ci, séché et broyé, se présentait en une poudre blanc jaunâtre. Avec la solution alcaline de copal obtenue à l'aide de soude alcoolique pure, l'acide résinique mis en liberté était d'un blanc pur. Il faut donc admettre que l'acide résinique pur de ce copal possède une coloration blanche. Il en est de même pour les autres sortes de copal.

Les sels métalliques en solution ont donné avec la solution alcaline de ce copal les mêmes précipités que les résines décrites plus haut. Comme dissolvants du copal blanc d'Angola, on peut employer les mélanges d'éther et d'alcool absolu, (l'alcool absolu seul exige une longue digestion), l'acétone, un mélange de parties égales de sulfure de carbone, de benzine et d'essence de térébenthine rectifiée, l'essence de térébenthine vieille (ozonisée).

Préalablement torréfié, le copal se dissout beaucoup plus facilement. Les solutions, d'abord troubles, se clarifient après un repos prolongé. Le copal se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge foncé. Il est également un peu soluble dans l'acide chlorhydrique. La solution a une teinte jaunâtre.

L'acide acétique et l'acide azotique n'exercent pas d'action particulière.

E. — *Copal rouge d'Angola.* (Densité, 1,068 ; point de fusion, 315°).

Ce copal était peu soluble dans la potasse caustique. La portion dissoute avait une coloration jaune, la portion non dissoute présentait une masse gélatineuse en partie blanc sale, en partie jaune rouge. La soude caustique a produit le même effet que la potasse. Le copal s'est montré peu soluble dans l'ammoniaque ; après une longue digestion, la solubilité a légèrement augmenté. Il était plus réfractaire à l'action du mélange alcalin que le copal blanc traité par l'essence de térébenthine et la potasse ; il ne s'est dissous qu'en partie.

Avec la potasse alcoolique, on a obtenu, après le premier traitement, une masse brune et molle. Le copal s'est saponifié en majeure partie. Un nouveau traitement à la potasse alcoolique a amené la saponification complète du copal. La solution jaune du savon moussait fortement avec l'eau.

Le copal s'est comporté de la même manière avec la soude alcoolique, mais le savon obtenu était jaune au lieu de blanc jaune. Par l'addition d'acide chlorhydrique étendu à la solution du

savon, il s'est formé un précipité jaune rougeâtre. Séché et broyé, le précipité se présentait en une poudre jaune rougeâtre. En précipitant par l'acide chlorhydrique la solution de copal obtenue au moyen de la potasse caustique, l'acide résinique a été mis en liberté sous forme de flocons blanc brunâtre. La solution alcaline de copal, traitée par des solutions de sels métalliques, a fourni des précipités de résinates métalliques.

Le copal rouge d'Angola, gonflé préalablement dans l'éther, se dissout dans l'alcool absolu en formant une solution trouble. Après torréfaction, il devient un peu plus soluble dans l'alcool contenant de l'éther. Il est aussi presque entièrement soluble dans l'acétone. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une solution rouge foncé. Avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, il se comporte comme le copal blanc d'Angola.

F. — *Copal du Congo.* (Densité, 1,0483 ; point de fusion, 192°).

Ce copal s'est gonflé légèrement sous l'action d'une lessive de potasse, et ne s'est dissous qu'en très petite quantité. La solution a laissé déposer des granules rouges de résine. Traité par la soude caustique, le copal a donné le même résultat. Avec l'ammoniaque, il s'est gonflé un peu tout en restant peu soluble Dans le mélange alcalin, il ne s'est dissous qu'en très petite quantité. Avec l'essence de térébenthine et la potasse caustique, il a fourni une solution d'aspect laiteux et qui a de nouveau laissé déposer du copal au bout d'un certain temps. Le premier traitement à la potasse alcoolique n'a amené qu'une saponification relativement peu considérable. Il s'est formé une masse jaune et visqueuse qui s'est dissoute partiellement dans l'air en laissant un résidu jaune blanc. Le second traitement à la potasse alcoolique a fourni une portion blanche complètement saponifiée et une portion insaponifiable. Avec la soude alcoolique, le copal a pu être saponifié à peu près complètement. Dans la solution alcaline (obtenue à l'aide de lessives alcooliques), l'acide chlorhydrique étendu a précipité l'acide résinique sous forme d'une masse jaune blanc difficile à sécher. L'acide, retiré de la dissolution du copal dans la lessive de potasse caustique, était blanc. Les solutions de sels métalliques ont donné avec la solution alcaline du copal des résinates métalliques colorés. Le copal est complètement soluble, après une longue digestion, dans l'essence de térébenthine rectifiée. Il convient de suivre, pour opérer la dissolution du copal, le procédé décrit plus haut. Après gonflement dans l'éther, le copal était complètement soluble dans l'alcool chaud. Dans l'acide sulfurique concentré, il s'est dissous avec une coloration rouge brun foncé.

G. — *Copal de Zanzibar.* (Densité, 1,0621 ; point de fusion, 275°).

Traité par la potasse caustique, ce copal n'a presque pas gonflé et ne s'est dissous qu'en très petite quantité. Après une digestion prolongée, il s'est formé des granules rougeâtres de résine. La soude caustique a donné le même résultat. Le copal s'est montré réfractaire à l'action de l'ammoniaque. Après digestion prolongée avec le mélange alcalin, une petite quantité de copal est entrée en solution. Sous l'action de l'essence de térébenthine et de la potasse caustique, le copal ne s'est pas dissous. Après le premier traitement à la potasse alcoolique, le copal s'est dissous en petite quantité en formant une solution jaune. Le second traitement à la potasse alcoolique n'a eu pour résultat qu'une saponification très peu considérable. La portion insaponifiable renfermait de nombreux granules de résine. La soude alcoolique n'a également provoqué qu'une faible saponification du copal ; il s'est formé une solution jaune et une masse granuleuse jaune blanc. Traitée par l'acide chlorhydrique étendu, la solution alcaline a laissé déposer une petite quantité d'une masse floconneuse blanche (acide résinique). Séchée et broyée, cette masse se présentait en une poudre blanche. Les solutions de sels métalliques ont fourni avec la solution alcaline des résinates métalliques colorés. Comme dissolvants de ce copal, on peut employer la benzine et les mélanges d'alcool absolu et d'éther. Cependant, il faut une digestion prolongée pour amener le copal en solution. L'acide sulfurique concentré dissout le copal avec une coloration rouge foncé.

Ce copal est également soluble dans l'acide azotique concentré.

Conclusions

Les expériences décrites plus haut ont démontré que le copal de Zanzibar résiste beaucoup plus à l'action des alcalis que les autres sortes de copal provenant de l'ouest africain. Le fait que tous les échantillons de copal provenant de cette dernière partie du continent africain, — le copal blanc de Benguela excepté — ont pu être complètement saponifiés, montre clairement que ces substances sont formées en majeure partie par des acides résiniques ou résinoliques. Elles renferment également une petite quantité d'huiles essentielles (qui se dégagent lors de la fusion) et de matières colorantes. Le copal blanc de Benguela et le copal du Congo contiennent, à côté d'acide résinique libre, du copal résine, bien qu'en proportion plus faible que le copal de Zanzibar. Il se peut que ces sortes de copal puissent être plus complètement saponifiés par la méthode de Tschirch, c'est-à dire en faisant passer un courant de vapeur dans la solution alcaline de la résine.

Mais il ne faut pas oublier que ce traitement peut amener la décomposition de la résine. Pour éviter cette décomposition, on pourrait avoir recours à la saponification fractionnée à froid Au point de vue industriel, ce sont surtout les savons de résine qui entrent en ligne de compte. Leur préparation n'a pu être effectuée qu'au moyen des alcalis alcooliques. L'alcool employé doit être récupéré.

En additionnant les résinates alcalins de différentes solutions de couleurs d'aniline basiques, et précipitant le mélange par le chlorure de magnésium, on obtient des couleurs dites aux résinates. Comme dissolvants de ces couleurs, on emploie l'alcool absolu. Les laques ainsi obtenues se fixent bien sur le verre, la porcelaine, etc. Le résinate manganeux pur est employé comme siccatif sous le nom d' « extrait de manganèse ». En somme, le copal d'Afrique se prête aux mêmes usages que les autres résines.

Sur les vernis d'huile de lin non cuits, par M. Amsel, (*Chemiker-Zeitung*, p. 690, 1897).

L'auteur établit une distinction entre les vernis d'huile de lin cuite et les vernis d'huile non-cuits. Par les premiers, il entend les vernis préparés en faisant bouillir de l'huile de lin avec des oxydes de plomb ou de manganèse; par les derniers il entend des vernis obtenus par dissolution des résinates ou des oléates métalliques dans de l'huile de lin en faisant chauffer ces sels avec de l'huile de lin à une température d'environ 150°. A la suite de ses recherches sur les siccatifs liquides et solides. M. Amsel a préparé une série de « vernis d'huile de lin non cuite » qu'il a soumis à une étude approfondie au point de vue de leurs propriétés et de leur valeur pratique. L'examen a porté sur l'indice d'acide, l'indice de saponification, la réaction à l'eau, la vitesse de dessication, la teneur en matière minérale et la teneur en matière soluble dans l'alcool. L'essai ou « réaction à l'eau » consiste à saponifier l'huile de lin ou le vernis par la potasse alcoolique et à traiter par l'eau la solution de savon obtenue. En présence de résine, d'huile de résine ou d'huile minérale, il se forme immédiatement un trouble laiteux plus ou moins accentué. Cet essai permet donc de distinguer les vernis d'huile de lin cuite des vernis d'huile de lin non cuite (par conséquent préparés au moyen de résinates métalliques). Les premiers, saponifiés par la potasse alcoolique et traités par l'eau, donnent une solution claire, tandis que les derniers donnent dans les mêmes conditions une solution trouble.

En ce qui concerne la vitesse de dessication, les expériences de M. Amsel ont démontré que les vernis non cuits, pourvu qu'ils aient été préparés avec de l'huile de lin pure et du siccatif pur, sèchent non moins rapidement que les vernis cuits. L'auteur va même jusqu'à affirmer qu'il préfère les vernis non cuits aux vernis cuits, étant donné qu'ils sont faciles à préparer et que tout danger de surcuite est écarté dans leur préparation. Or, on sait que les huiles soumises à une cuisson trop forte ou trop prolongée perdent de plus en plus leur valeur pratique. Les huiles « ozonisées » sèchent encore plus lentement que les huiles cuites, mais elles présentent après dessication un beau brillant, ce qui a son importance pour certains usages.

D'après Mulder, la cuisson de l'huile de lin a pour résultat de transformer la linoléine en acide linolique anhydre, lequel, sous l'action de l'oxygène, se convertit en linoxyne $C^{32}H^{54}O^{11}$. Celle-ci présente un corps plus ou moins élastique, comme le caoutchouc ou le cuir. La glycérine, résultant du dédoublement de la linoléine, s'oxyde entièrement en acides carbonique, formique et acétique. M. Amsel arrive à la conclusion qu'il suffit d'incorporer à l'huile de lin un corps susceptible de jouer le rôle de véhicule d'oxygène pour provoquer l'oxydation de la linoléine en lynoxyne. C'est ce qu'on fait en ajoutant à l'huile de lin des résinates ou des oléates métalliques.

Le processus d'oxydation est donc le même pour tous les vernis d'huile de lin. Qu'elle ait été cuite seule, ou qu'elle ait été chauffée avec des résinates et des oléates métalliques, ou qu'elle ait été traitée à froid par des siccatifs liquides, l'huile de lin abandonnée à l'air en couche mince donne toujours la même pellicule de linoxyne L'auteur a examiné un certain nombre de pellicules obtenues avec différents vernis et les a trouvées toutes à peu près identiques, ainsi que le montre le tableau suivant :

Nos	Origine	Action des dissolvants				Indice de saponification	Matières minérales
		Alcool	Ether	Ether de pétrole	Chloroforme		
1	Pellicule d'huile de lin cuite .	Nulle	Nulle	Nulle	Gonflement	312	0,29
2	— de vernis cuit . .	Nulle	Nulle	Nulle	Gonflement	314	0,9
3	— d'huile ozonizée . .	Nulle	Nulle	Nulle	Gonflement	318	»
4	— — — . .	Nulle	Nulle	Nulle	Gonflement	315	0,71
5	Huile de lin	Nulle	Nulle	Nulle	Gonflement	311	»

Etant donné que les pellicules de vernis non cuits renferment beaucoup plus de matière minérale que les vernis eux-mêmes, elles doivent être formées non pas par de la linoxyne pure, mais par des mélanges de linoxyne et de linolates ou d'oxylinolates métalliques.

En résumé, les vernis préparés avec des résinates métalliques, par conséquent les vernis non cuits, loin d'être infériuers aux vernis cuits, leurs sont supérieurs à beaucoup d'égards. Mulder dit aussi que l'huile de lin séchée est constituée par de la linoxyne et des acides gras libres. Parmi ceux-ci, le principal rôle revient à l'acide oléique qui rend la masse électrique. Mais, au bout d'un certain temps, cet acide s'oxyde à son tour et rend l'enduit de vernis friable et sans valeur.

Sur les vernis d'huile de lin non cuits d'Amsel, par M. W. Lippert. (*Chemiker-Zeitung*, 1897, p. 775.)

L'auteur s'élève contre la distinction que M. Amsel (*voir page précédente*) cherche à établir entre les vernis cuits et les vernis non cuits. Les premiers s'obtiennent en faisant chauffer l'huile de lin avec des oxydes métalliques à la température de 220 à 230°, tandis que les derniers s'obtiendront en faisant chauffer l'huile de lin à 150° avec des résinates métalliques. Cette différence de température ne justifie nullement la distinction établie par M. Amsel. Pour M. Lippert, les deux sortes de vernis sont « cuits ». S'il fallait établir une classification, on pourrait désigner la première sorte de produits par le nom de « vernis aux oxydes métalliques », et la seconde sorte, par le nom de « vernis aux résinates métalliques » ce qui aurait l'avantage d'indiquer nettement leur mode de préparation.

En ce qui concerne la » réaction à l'eau » qui permettrait, suivant M. Amsel, de distinguer les vernis cuits des vernis non cuits, l'auteur a démontré qu'il existe certaines sortes de colophanes qui, saponifiées par la potasse alcoolique, ne se troublent point par l'addition d'eau. De même, les vernis préparés en faisant chauffer de l'huile de lin avec de petites quantités de résinates métalliques, donnent après saponification et addition d'eau, non pas des solutions opalescentes, mais parfaitement limpides.

D'autre part, d'après Amsel les vernis cuits devraient toujours donner des solutions de savons claires, ce qui n'est pas non plus le cas, comme le montre l'expérience suivante : un échantillon d'huile de lin pure (qui donnait après saponification une solution limpide) a été bouilli pendant peu de temps à la température de 220 a 230° avec une petite quantité de bioxyde de manganèse. Après clarification complète, l'huile cuite renfermait 0 45 °/₀ Mn. Ce vernis devrait donner une solution de savon limpide, mais en réalité l'essai à l'eau à fourni un trouble laiteux. L'adoption de la classification proposée par M. Amsel mènerait nécessairement à des malentendus et des confusions. Dans quelques cas, par exemple, les peintres exigent des huiles « deux fois cuites. » Pour les préparer, on chauffe de l'huile de lin jusqu'à 300° et on laisse refroidir. La température étant descendue à 150°, on ajoute au produit des résinates métalliques qui s'y dissolvent aisément à cette température. Maintenant, si ce vernis donnait à l'essai à l'eau un trouble par suite de la présence des résinates, il devrait être considéré comme non cuit, ce qui serait contraire à la vérité. D'autre part, s'il donnait une solution limpide, ce qui pourrait parfaitement arriver, il devrait être considéré comme exempt de résinates.

Ces considérations montrent clairement que l' « essai à l'eau » proposé par Amsel, est dénué de valeur pratique.

Sur les vernis d'huile de lin non cuits, par M. Amsel, (*Chemiker Zeitung*, 1897, p 870).

L'auteur répond à la note de M. Lippert (voir le précédent article). Il dit qu'il a simplement proposé de diviser les vernis en « vernis cuits » et « vernis non cuits » suivant leur mode de préparation, ce qui, dans sa pensée, n'exclut pas toute autre classification. Il maintient cependant la différence entre les huiles « chauffées » et les huiles « cuites » c'est-à-dire soumises à l'ébullition.

Qu'une confusion puisse se produire si quelqu'un s'avise, sans aucune nécessité, de chauffer d'abord l'huile de lin à 300° et y incorporer ensuite des résinates métalliques à 150°, c'est possible. Mais il n'y a pas à tenir compte de ce cas exceptionnel.

Quant à l' « essai à l'eau », l'auteur s'étonne des résultats obtenus par M. Lippert. Dans des expériences sans nombre faites avec des vernis provenant de différentes fabriques et même de différents pays, il a toujours constaté que les vernis exempts de résinates donnaient une solution limpide après saponification, tandis que les vernis contenant des résinates donnaient des solutions plus ou moins troubles. Il fait remarquer, en passant, qu'il n'a jamais rencontré de vernis contenant 0,45 °/₀ de manganèse.

M. Amsel insiste surtout sur ce fait qu'il a proposé l' « essai à l'eau » non pas isolément, mais conjointement avec la détermination de l'indice de saponification, de l'indice d'acide, de la portion soluble dans l'alcool, des matières minérales et de la vitesse de dessication. L'ensemble de ces essais donne des résultats tout à fait concluants en ce qui concerne la nature des vernis.

Acide cérotique et alcool cérylique, par M. R. Henriques, (*Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, 1897, p. 1415.)

Au cours de ses recherches sur la saponification à froid, l'auteur a examiné deux échantillons de cire de Chine de provenance directe. L'un de ces échantillons fondait à 81°,5 et possédsit une structure cristalline radiée, tandis que l'autre fondait à 83° et avait une structure plus granulaire. Tous les deux renfermaient du cérotate de céryle comme partie constitutive principale. Après quatre recristallisations dans l'éther de pétrole (point d'ébullition : 115 à 135°), l'éther de la cire a été obtenu à l'état pur. Il fondait à 81°,2 et son indice de saponification était de 73,6. Ce nombre a été obtenu en faisant dissoudre 3 grammes de l'éther dans l'éther de pétrole chaud, ajoutant 25 centimètres cubes de soude alcoolique normale, et en abandonnant pendant 24 heures au repos à la température ordinaire, ou bien en faisant bouillir pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et titrant la potasse en excès avec une solution *alcoolique* et demi normale d'acide chlorhydrique (l'acide chlorhydrique aqueux donnait des résultats erronés par suite de la décomposition facile des cérotates par l'eau).

La formule atiribuée par Brodie au cérotate de céryle, à savoir $C^{54}H^{108}O^2$ correspond à l'indice de saponification 71,1, tandis que l'indice de saponification obtenu par l'auteur correspond à la formule $C^{52}H^{104}O^2$. Il en conclut que la formule de Brodie était erronée. Cette formule a déjà été révoquée en doute par Nell et Hermans et plus récemment par Marie qui a trouvé pour l'acide cérotique la formule $C^{25}H^{50}O^2$. Pour décider définitivement cette question, l'auteur a préparé de l'acide cérotique pur et de l'acétate de céryle. L'éther a été saponifié, et l'acide cérotique a été précipité à l'état de sel calcique qui a été lavé et séché. L'acide mis en liberté a été purifié par cristallisation dans la benzine ou l'acide acétique. Il fondait à 78°,5 (Marie a trouvé 77°,5 non corrigé) et a donné comme moynne de six déterminations 140,4 comme indice de saponification. Il doit donc avoir pour formule $C^{26}H^{52}O^2$, auquel correspond l'indice de saponification théorique de 141,4.

L'alcool cérylique de l'éther saponifié a été transformé en acétate (par l'action de l'anhydride acétique) qui a été purifié par recristallisation dans la benzine. Il fondait à 63°,5 et avait pour indice de saponification 131,4 qui correspondait à la formule $C^{26}H^{53}.C^2H^3O^2$ (théorie, 131,1). La formule de l'alcool cérylique est donc $C^{26}H^{54}O$ et celle du cérotate de céryle, $C^{26}H^{51}O^2.C^{26}H^{53}$.

NOTICES DIVERSES

Teneur en CH^2O des solutions d'aldéhyde formique du commerce,

Par **M. William A. Davis.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897).

Grâce aux perfectionnements apportés pendant ces dernières années aux méthodes ayant pour objet d'éliminer l'alcool méthylique des solutions d'aldéhyde formique du commerce, le tableau, dressé par H. Lüttke, des densités des solutions d'aldéhyde formique de différentes concentrations n'est plus exact. Cet état de chose a son importance, grâce au fait que les fabricants ne déterminent souvent la teneur en CH^2O de leur produit qu'en prenant simplement sa densité.

Le tableau ci-dessous, qui donne ces valeurs corrigées en regard des valeurs antérieurement établies, montre que, dans le cas de solutions concentrées, l'erreur peut s'élever à 25 °/₀ de la teneur réelle. C'est après avoir constaté quelques erreurs de cette nature que je me suis décidé à donner un tableau exact des densités des solutions d'aldéhyde formique jusqu'à concurrence de 40 °/₀ CH^2O.

Les résultats ont été obtenus avec des solutions d'aldéhyde formique du commerce débarrassées autant que possible de l'alcool méthylique. Les analyses des solutions ont été effectuées la plupart du temps par la méthode iodométrique proposée récemment par Romiju qui est à la fois rapide et exacte. Quelques-unes des analyses ont été répétées et confirmées par la méthode de Legler.

Les nombres marqués d'un astérisque représentent la moyenne de plusieurs expériences. Les autres ont été obtenus par interpolation. Les densités ont été prises à 60° F. Les pourcentages en volume indiquent le nombre de grammes d'aldéhyde formique dans 100 centimètres cubes de liquide.

Densités à 60°F	CH^2O °/₀ en poids	Nombres établis antérieurement	Différences °/₀	CH^2O °/₀ en volume
1,0025	1	1,25	— 0,25	1,0
* 1,0050	2	2,30	— 0,30	2,0
1,0075	3	3,50	— 0.50	3,0
* 1,0100	4	4,30	— 0,30	4,0
1,0125	5	4,70	+ 0,30	5,0
* 1,0150	6	5,00	+ 1,00	6,1
1,0175	7	6.25	+ 0.75	7,1
* 1,0200	8	8,00	0,00	8,2
1,0225	9	8,80	— 0,20	9,2
* 1,0250	10	10,00	0,00	10,25
1,0275	11	11,50	— 0,50	11,30
* 1,0300	12	12.50	— 0.50	12.40
1,0325	13	13,75	— 0,75	13,40
* 1,0350	14	14.70	— 0,70	14,50
1,0380	15	15,70	— 0 70	15.60
* 1,0410	16	17,00	— 1,00	16,60
1,0440	17	18,50	— 1,50	17,75
* 1,0470	18	19,70	— 1,70	18,80
1,0500	19	20,3	— 1,30	21,10
* 1,0530	20	21,3	— 1,30	21,10
1,0560	21	22,3	— 1,30	22.20
1,0590	22	23,3	— 1,30	23,30
1,0620	23	24,3	— 1,30	24,40
* 1,0640	24	25,0	— 1,00	25,50
1,0670	25	26,5	— 1.50	26,70
1,0700	26	28,0	— 2,00	27,80
1,0730	27	29,5	— 2.50	29,00
* 1,0760	28	32,0	— 4.00	30,10
1,0790	29	34,5	— 5,50	31,30
* 1,0830	30	37,00	— 7,00	32,50
1,0870	31	40,00	— 9,00	33,70
* 1,0920	32	»	»	34,90
1,0960	33	»	»	36,20
* 1,1000	34	»	»	37,40
1,1040	35	»	»	38,60
* 1,1090	36	»	»	39,90
1,1130	37	»	»	41,20
* 1,1170	38	»	»	42,50
* 1,1210	39	»	»	43,70
1,1250	40	»	»	45,00

Sur l'acide orthosilicique

Par MM. T. H. Norton et O. M. Roth.

(*Journal of the American Chemical Society*, 1897, p. 832).

De nombreuses recherches ont été faites en vue de déterminer si la silice se combine avec l'eau pour former un acide orthosilicique ou métasilicique bien défini ; mais, jusqu'à présent, tous les efforts sont restés à peu près vains, de même que ceux tentés en vue d'isoler les acides carboniques correspondants. La presque totalité des expériences instituées à cet effet consistaient à doser l'eau qui restait combinée à la silice après dessiccation de l'hydrate précipité à 100° au bain d'air ou dans un exsiccateur sur des substances déshydratantes.

Doveri (1) qui s'est le premier occupé de cette question, a trouvé 17 à 17,8 % d'eau dans la poudre séchée à l'air. Maschke (2) qui a employé l'hydrate obtenu en précipitant les silicates alcalins par l'acide chlorhydrique, a trouvé 11,6 à 14,4 %. Fuchs (3), Merz (4) et Gottlieb (5) ont analysé l'hydrate obtenu par l'action de l'eau sur le tétrafluorure de silicium. Fuchs a trouvé 9,3 % d'eau dans une préparation séchée pendant trente jours sur de l'acide sulfurique et 6,75 % dans un produit séché pendant dix-huit jours à 100°. Merz a trouvé pour les mêmes produits 8,66 % et 6,31 %. Gottlieb, dont les expériences ont été faites avec le plus grand soin, a obtenu 6,13 % d'eau dans un produit séché pendant 131 jours sur de l'acide sulfurique et 4,47 % après dessiccation à 100°. Les résultats qu'il a obtenus correspondent aux formules $H^4Si^9O^{20}$ et $H^4Si^{13}O^{28}$. Il dit : « D'après ces analyses, nous pouvons dire avec certitude que le composé connu sous le nom d'acide orthosilicique H^4SiO^4 n'existe pas plus que l'acide métasilicique H^2SiO^3, vu que le premier exige 37,5 % et le second 23,07 % d'eau, alors que l'acide silicique, même séché à l'air, contient beaucoup moins d'eau ».

Rammelsberg (6) dit : « Gottlieb a trouvé 6,13 % d'eau dans un acide séché pendant cent trente et un jours sur de l'acide sulfurique et 4,50 % d'eau dans un acide séché de 100 à 140°. Sans avoir pris de précautions spéciales, j'ai trouvé 4,50 % dans le premier cas et de 4,00 à 5,00 % dans le second. Nous avons donc affaire à des hydrates $nSiO^2 + H^2O$, où n est situé entre 4 et 8. L'acide silicique séché à l'air ne contient point, comme il est facile de s'en convaincre, une proportion définie d'eau. Dans la poudre sèche, on trouve de 36 à 13 % d'eau. Le premier nombre correspond à un hydrate $SiO^2 + 2H^2O$, le second à un hydrate $2SiO^2 + H^2O$. Entre ces deux nombres, les nombres 23 et 16 sont les plus fréquents et représentent les hydrates $SiO^2 + H^2O$ et $3SiO^2 + H^2O$ ».

D'autres résultats, également variables, sont considérés dans les travaux de Lippert, de Frémy (7) qui a employé le sulfure de silicium, d'Ebleman (8) qui a employé le silicate d'éthyle, de Graham (9) qui a eu recours à la dialyse, de Langlois (10) qui s'est servi du chlorure de silicium, de Fullix (11), Carnelly et Nalzer (12) et von Bemmelen (13). Ce dernier s'est livré à une étude particulièrement approfondie des hydrates obtenus par différentes voies et séchés dans une atmosphère saturée d'humidité. Il affirme que, dans ces conditions, la silice retient jusqu'à 4 molécules d'eau, tout en restant sèche au toucher.

Pour résoudre le problème de l'existence de l'acide orthosilicique, nous avons combiné, pour isoler l'hydrate, la méthode suivante qui nous a conduits à la formule H^4SiO^4 comme représentant la composition de l'acide silicique fraîchement précipité et rapidement débarrassé de l'eau adhérente. Ce résultat a été obtenu en lavant le précipité humide par l'éther ou la benzine et éliminant ces liquides par pression entre quelques feuilles de papier buvard.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant comme suit :

L'acide silicique a été précipité en faisant passer du tétrafluorure de silicium dans de l'eau. Pour des raisons faciles à comprendre, c'est le procédé le plus simple pour obtenir de l'acide silicique exempt de matière étrangère non volatile.

La masse gélatineuse a été jetée sur une toile, lavée à l'eau, et ensuite à l'éther absolu ou à la benzine. De 150 à 200 centimètres cubes de ces liquides ont été employés pour chaque opération. L'acide lavé a ensuite été enveloppé dans une toile fine, placée entre plusieurs épaisseurs de gros papier à filtrer et soumis à une forte pression. Après avoir changé plusieurs fois de papier, la toile a été changée et l'opération a été répétée. Le gâteau a ensuite été retiré du linge, enveloppé dans du papier à filtrer gris et pressé de nouveau (la toile était nécessaire pour empêcher le papier d'adhérer à l'acide ; le papier gris a été employé à la fin de l'opération, parce qu'il est plus

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, série 3, t. XXI, p. 40. — (2) *Pogg. Ann.*, t. CLVI, p. 20. — (3) *Liebig's Ann.*, t. 82, p. 577. — (4) *Journ. prakt. chem.*, t. XIXC, p. 177. — (5) Ibid., série 2, t. IV, p. 185. — (6) *Berichte*, t. V, p. 1007. — (7) *Ann. chim. et phys.*, série 3, t. XXXVIII, p. 327. — (8) *Ann. chim. phys.*, série 3, t. XVI, p. 129. — (9) *Liebig's Ann.*, t. CXXI, p. 1. — (10) *Ann. chim. phys.*, série, 3, t. LII, p. 331. — (11) *Berichte*, 1878, p. 2121. — (12) *Journ. chem. soc.*, t. LIII, p. 81. — (13) *Berichte*, t. XI, p. 2232 ; t. XIII, p. 1467 ; *Rec. trav. chim.*, t. VII, p. 69.

résistant que le papier à filtrer blanc). A ce moment, le gâteau était presque sec. Il a été réduit en poudre et pressé plusieurs fois dans du papier et entre deux plaques poreuses, jusqu'à ce que toute trace d'humidité ait disparu. Une portion de la masse parfaitement sèche (environ 10 grammes) a été placée dans un verre de montre couvert, et, sur cette portion, des échantillons ont été prélevés pour l'analyse. Chaque pesée a été introduite dans un creuset de platine taré, calcinée, et l'eau a été déterminée par différence. D'ordinaire, quarante-cinq minutes s'écoulaient entre le commencement de l'opération et la pesée des échantillons pour l'analyse. Après quelque pratique, il est facile de déterminer le point où toute humidité mécaniquement retenue disparaît.

Les analyses suivantes ont été faites sur un produit obtenu comme il vient d'être décrit. Les échantillons n°s 9, 10 et 11 ont été lavés à la benzine, les autres à l'éther absolu.

L'acide orthosilicique H^4SiO^4 doit renfermer théoriquement 37,5 % d'eau.

Numéros	Poids de l'échantillon	Perte d'eau		$H^2O : SiO^2$
	grammes	grammes	%	
1	0,115	0,0428	37,20	1,97 : 1
2	0,2884	0,1054	36,55	1,92 : 1
3	0,2826	0,1046	37,02	1,96 : 1
4	0,1760	0,0660	37,50	2,00 : 1
5	0,3560	0,1370	38,48	2,08 : 1
6	0,3642	0,1348	37,01	1,06 : 1
7	0,2943	0,1098	37,31	1,98 : 1
8	0,2948	0,1098	37,25	1,98 : 1
9	0,2473	0,0963	36,50	1,92 : 1
10	0,2368	0,0873	36,60	1,92 : 1
11	0,1497	0,0562	37,54	2,00 : 1

Ainsi que nous l'avons constaté par l'expérience, l'alcool absolu ne pouvait être employé à la place de l'éther ou de la benzine. Son affinité pour l'eau est beaucoup plus forte que celle du bioxyde de silicium, et la déshydratation commence bien avant l'élimination totale de l'eau retenue mécaniquement.

L'acide orthosilicique préparé comme il vient d'être décrit est une poudre blanche et amorphe, parfaitement sèche au toucher et qui peut se conserver indéfiniment en vases bouchés hermétiquement. Elle perd d'une manière continue son eau, étant exposée à l'air, surtout en présence de substances avides d'eau.

Les analyses suivantes faites (A) sur des échantillons exactement séchés et (B) sur des échantillons soumis à une nouvelle dessiccation pendant cinq à dix minutes dans du papier à filtrer, montrent clairement cette propriété de l'acide orthosilicique.

	Eau A %	Eau B %
1	37,02	37,01
2	37,05	37,30
3	38,02	34,42
4	37,01	36,95
5	37,31	33,30
6	36,50	36,40
7	36,00	36,10
8	37,50	35,40

L'existence de l'acide orthosilicique comme combinaison chimique définie peut donc être considérée comme démontrée.

Sur un éther silicique naturel.

Par **M. E. Drechsel.**

(Centralblatt f. Physiol., t. II, p. 361).

En épuisant par l'éther chaud, dans l'appareil d'extraction, des plumes de literie blanches, et laissant refroidir l'extrait éthéré, M. Drechsel a obtenu une substance fusible à 52°, aisément soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. A l'analyse elle a donné des nombres qui correspondent à la formule $Si(OC^{34}H^{59}O)^4$. Cette substance pourrait donc être l'éther orthosilicique d'un alcool bivalent $C^{34}H^{60}O^2$ homologue de la cholestérine. L'auteur a cherché à préparer, en partant du chlorure de silicium en solution chloroformée et de la cholestérine, un éther homologue. Il a obtenu un produit ayant des propriétés analogues et fusible à 59°.

L'éther retiré des plumes représente la première combinaison organique de l'acide silicique rencontrée dans la nature.

Méthode facile pour préparer l'acide azothydrique.

Par MM. M. Dennstedt et W. Göhlich.

(*Chemiker Zeitung*, 1897, p. 876).

Il y a quelques temps, l'un de nous énonçait l'avis que les propriétés de l'argon, si l'on considérait ce gaz comme de l'azote triatomique, s'expliquaient jusqu'à un certain point en admettant l'existence d'une liaison centrale entre les atomes d'azote. Bien que les recherches plus récentes semblent à peine laisser subsister un doute quant à la nature élémentaire de l'argon, nous avons néanmoins cru intéressant de soumettre, autant que faire se pouvait, notre supposition à une vérification expérimentale. Dans l'acide azothydrique, nous avons déjà une liaison cyclique de trois atomes d'azote, et il était possible que, par une oxydation ménagée, l'atome d'hydrogène fût éliminé tout en laissant intact le noyau de trois atomes d'azote. L'expérience a montré que le gaz que l'on obtenait en oxydant l'acide azothydrique par le permanganate de potasse en présence d'acide sulfurique et dans une atmosphèee d'anhydride carbonique, était de l'azote, et non de l'argon. L'acide azothydrique nécessaire pour cette expérience a été préparé par un procédé très simple qui permet de produire en quelques minutes une solution étendue d'acide azothydrique en quantité voulue. Etant donné que l'acide étendu se laisse facilement concentrer par la distillation, notre procédé se prête également à la préparation de l'acide concentré. Ce procédé convient surtout pour les expériences de cours, parce qu'il permet de préparer l'acide azothydrique en partant de substances inorganiques, et qu'il y a un inconvénient sérieux à avoir recours, dès les premières leçons de chimie inorganique, à des susbtances organiques très complexes pour préparer un composé inorganique aussi simpfe que l'acide azothydrique.

Déjà, Curtius (1) lui-même avait indiqué la possibilité d'obtenir l'azoïmide par l'action de l'acide azoteux sur l'hydrate d'hydrazine, mais cette méthode nous a toujours donné de très mauvais rendements, de telle sorte qu'elle n'est pas bonne, même pour préparer de petites quantités d'acide azothydrique. Au commencement de son premier mémoire, Curtius dit : « De même que l'action de l'acide azoteux sur l'ammoniaque donne lieu à la formation d'azote et d'eau, de même l'action des azotites sur le monochlorhydrate d'hydrazine devrait donner naissance à de l'acide azothydrique.

$$AzH^4Cl + AzO^2Na = Az^2 + 2H^2O + NaCl$$

$$\begin{matrix} AzH^2.HCl \\ | \\ AzH^2 \end{matrix} + AzO^2Na = \left.\begin{matrix} Az \\ \| \\ Az \end{matrix}\right\rangle AzH + 2H^2O + NaCl.$$

Cependant, il paraît difficile de préparer l'acide azothydrique en partant directement de l'hydrazine et de l'acide azoteux. En effet, dans ces conditions on n'obtient pas d'acide azothydrique.

Le monosulfate d'hydrazine a pour formule $(AzH^2.AzH^2)^2.H^2SO^4$. Si l'on fait distiller un mélange de monosulfate d'hydrazine et d'azotite de potasse en solution aqueuse, il passe, sans aucun dégagement préalable de gaz, d'abord une trace d'hydrazine et point d'ammoniaque; ensuite la quantité d'hydrazine augmente en même temps qu'il passe un peu d'ammoniaque, et finalement l'hydrazine disparait entièrement pour faire place à l'ammoniaque. Le monosulfate d'hydrazine se décompose donc, dans ces conditions, en hydrazine et ammoniaque sans qu'il se forme d'acide azothydrique.

Tout autrement se comporte le bisulfate. Le sulfate d'hydrazine du commerce est le sel secondaire $(AzH^2\ AzH^2)H^2SO^4$. Ce sel devrait réagir avec l'azotite de potasse suivant l'équation :

$$Az^2H^4.H^2SO^4 + KAzO^2 = Az^3H + KHSO^4 + 2H^2O.$$

Si l'on ajoute à une solution de sulfate d'hydrazine (5 grammes) une solution d'azotite de potasse (3,3 gr.) dans environ 200 centimètres cubes d'eau, il se produit un vif dégagement de gaz qui ne diminue que très peu lorsqu'on refroidit fortement le mélange. Nous avons d'abord supposé que ce gaz était de l'azote résultant de la décomposition de l'acide azothydrique formé ; mais, plus tard, nous avons acquis la certitude que la réaction s'effectuait dans un autre sens. Si l'on soumet à la distillation le liquide après cessation de dégagement de gaz, il passe une quantité considérable d'acide azothydrique. Il est facile de concentrer l'acide étendu par distillation réitérée. Le rendement est le plus satisfaisant lorsque les deux solutions ont été bien refroidies avant d'être mélangées. L'azotite de potasse du commerce renferme une quantité considérable d'alcali libre. Il importe de neutraliser exactement l'alcalinité, ou mieux encore d'ajouter du coup la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour combiner l'alcali libre et mettre en liberté l'acide azoteux. Le rendement obtenu en partant de 5 grammes de sulfate d'hydrazine s'élève alors à 0,2 gr. Az^3H, tandis que le dégagement de gaz ne diminue pas d'une manière appréciable. Il en

(1) *Berichte*, 1893, 1263 ; *ibid.*, 1890, p. 3023.

résulte que ce dégagement n'est pas un phénomène secondaire, mais constitue un facteur essentiel de la réaction. L'analyse du gaz dégagé a montré qu'il se composait d'azote, d'oxygène et de protoxyde d'azote. Bien que l'analyse quantitative d'un mélange de cette composition présente certaines difficultés, nous avons pu doser approximativement l'oxygène (absorption par le pyrogallate de potasse), le protoxyde d'azote (absorption réitérée par l'eau) et l'azote (par différence).

L'azote, soit dit en passant, ne contenait point d'argon. Les résultats analytiques nous ont conduits à croire que la formation d'acide azothydrique avait lieu suivant l'équation :

$$3Az^2H^4H^2SO^4 + 6KAzO^2 + 3H^2SO^4 = 2Az^3H + 8H^2O + 6KHSO^4 + 2O + 2Az + 2Az^2O$$

D'après cette équation, 3 grammes de sulfate d'hydrazine devraient fournir 1,1 gr. d'acide azothydrique ; mais nous n'en avons obtenu que 0,2 gr., soit 20 % du rendement théorique. En outre, les volumes d'oxygène, d'azote et de protoxyde d'azote devraient se trouver dans le rapport de 1 : 1 : 2. Or, nous avons toujours trouvé deux fois le volume calculé d'azote et un peu moins d'oxygène qu'il ne fallait. Ce fait ne pouvait tenir qu'à ce qu'une partie de l'oxygène mis en liberté oxydait une partie de l'acide azothydrique formé en eau et azote. Comme, pour chaque volume d'oxygène qui entre en réaction, il se forme 6 volumes d'azote, le résultat que nous avons obtenu s'explique très simplement. Il est évident que la formation de l'acide azothydrique en partant du sulfate d'hydrazine secondaire doit suivre une tout autre marche que celle indiquée par Curtius dans son expérience avec le monochlorure d'hydrazine et l'azotite de soude. Dans cette réaction, les trois atomes soudés de l'acide azothydrique devraient provenir de l'azote de l'hydrazine et de celui de l'acide azoteux, tandis que, dans notre réaction, la totalité de l'azote de l'acide azoteux est éliminé à l'état d'azote libre et de protoxyde d'azote, l'azote de l'acide azothydrique formé étant fourni exclusivement par l'hydrazine. Nous nous représentons de la manière suivante le mode de formation de l'acide azothydrique :

Le sulfate d'hydrazine et l'acide azoteux donne d'abord naissance à l'azotite d'hydrazine :

$$HAzO^2.AzH^3 — AzH^2.HAzO^2$$ ou

```
          H      H
   AzO \  |      |  / AzO
        Az  —  Az
   OH  /  |      |  \ AzO
          H      H
```

Comme dans tous les sels d'ammonium, l'azote est pentavalent dans ce composé. Dans la phase suivante, 3 molécules d'azotite d'hydrazine peu stable forment un composé cyclique en éliminant 6 molécules d'eau. Les groupes hydroxyles et les atomes d'hydrogène qui s'unissent pour former de l'eau sont désignés dans la formule par les mêmes chiffres.

```
          H (5)  H (6)
   AzO \  |      |  / AzO
         Az  —  Az
(1) OH /  |      |  \ OH (2)
          H      H                          AzO \ |      | / AzO
          H (1)  H (2)                           Az  —  Az
   AzO \  |      |  / AzO                    H  / |      | \ H
         Az  —  Az                          AzO \ |      | / AzO
(3) OH /  |      |  \ OH (4)       =             Az  —  Az          + 6H²O.
          H      H                           H  / |      | \ H
          H (3)  H (4)                      AzO \ |      | / AzO
   AzO \  |      |  / AzO                        Az  —  Az
         Az  —  Az                           H  / |      | \ H
(5) OH /  |      |  \ OH (6)
          H      H
```

Par la rupture des liaisons entre les atomes d'azote hydrazinique, il se forme deux nouvelles molécules, non saturées, et par conséquent instables, qui renferment déjà 3 atomes d'azote réunis en noyau cyclique.

```
AzO \ |                  | / AzO              AzO     H
     Az —               Az                       \   /
H  / |                   | \ H                    Az
AzO \ |                  | / AzO         H      /    \      AzO
     Az —       et      Az           ou    >Az  —  Az<
H  / |                   | \ H          AzO              H
AzO \ |                  | / AzO
     Az —               Az
H  /                       \ H
```

Par la perte d'une molécule d'eau (l'oxygène est fourni par le groupe AzO avec mise en liberté d'azote), il se forme :

```
|
Az — Az = O
|
Az — H
|
Az — Az = O
|
```

ou

```
          H
          |
          Az
        /    \
     Az  —  Az
    /          \
  Az            Az
  ||            ||
  O             O
```

On peut encore représenter ce composé intermédiaire par la formule :

```
      |
      Az — Az — O
      |         |
 H — Az         |
      |         |
      Az — Az — O
      |
```

ou

```
     H
     |
     Az
    /  \
  Az — Az
  |     |
  Az — Az
  |     |
  O  —  O
```

qui rend compte de l'élimination subséquente de protoxyde d'azote et d'oxygène. Cette élimination aboutit à l'acide azothydrique. Bien entendu, les phases décrites peuvent avoir lieu simultanément.

Stérilisation de l'eau impure par l'ozone.

Par **M. Andreoli.**

(*The Electrical Review*, 15 octobre 1897).

Les progrès réalisés pendant ces dernières années dans la construction et le mode d'utilisation des générateurs d'ozone ont été tellement grands que l'ozone peut aujourd'hui être fabriqué en grandes quantités et d'une manière continue. Comme conséquence, les applications industrielles de l'ozone qui, il y a un peu de temps, étaient considérées comme chimériques, peuvent être réalisées actuellement avec une dépense relativement peu élevée.

Tant que le rendement en ozone à obtenir par cheval-vapeur n'excédait pas 20, 25 à 30 grammes, et que les appareils n'étaient pas absolument susceptibles de fournir un travail continu, sans se détériorer, il aurait été puéril de parler de l'utilisation de l'ozone pour la purification de l'eau potable. Mais aujourd'hui, nous devons changer nos idées à ce sujet, et admettre que l'ozone peut purifier, même sur une très grande échelle, l'eau souillée, et la rendre inodore et saine.

L'ozone est un puissant oxydant qui, n'étant que de l'oxygène condensé, ne communique à l'eau ni odeur ni saveur, et agit avec une grande énergie sur les matières organiques et les microorganismes en les détruisant. Après avoir oxydé les matières organiques, tué les microbes, germes, etc., contenus dans l'eau, l'ozone est ramené à l'état d'oxygène ordinaire. Donc, après l'ozonisation, les impuretés qui souillent l'eau disparaissent, et l'eau purifiée contient une proportion d'oxygène un peu plus grande qu'avant le traitement.

Les véhicules d'agents morbides les plus importants sont l'air que nous respirons et l'eau que nous buvons. La plupart des maladies infectieuses — dyssenterie, fièvre typhoïde, malaria, choléra, fièvre entérique, etc., — sont dues à la consommation d'eau souillée de microbes ou de leurs germes. L'eau est un véhicule universel de matières organiques ou organisées qu'elle tient en solution ou en suspension. L'eau potable doit avant tout être exempte de matières infectieuses, c'est-à-dire d'organismes vivants. Bien que les microbes qu'elle contient puisse ne pas être pathogènes, du moment qu'ils s'y trouvent en grand nombre, on peut dire avec certitude que l'eau a été contaminée par des substances en décomposition.

La présence de matières organiques dans l'eau n'est pas aussi nuisible que celle des bactéries, et s'il s'agit d'utiliser une eau contaminée par des matières provenant des égouts — l'exclusion totale de ces matières est pratiquement impossible — la question la plus importante à résoudre est, suivant Percy Frankland, de savoir comment réduire au minimum la vie organique qu'elle contient.

La filtration sur sable ne purifie pas entièrement l'eau fournie aux villes. Les filtres employés dans les maisons sont très peu efficaces.

L'oxygène n'agit pas sur les matières organiques et les bactéries contenues dans l'eau, mais l'ozone, « ce grand agent oxydant de la nature », comme dit le professeur Dewar, exerce une action destructive sur les bactéries.

Dans son livre : *Microorganismes de l'eau* (1894), Percy Frankland, une autorité indiscutable en la matière, confirme le fait constaté por Ohlmüller que, bien que l'ozone à l'état sec agisse peu sur les bactéries, il exerce une puissante action bactéricide en présence de l'eau.

L'eau ozonisée retient à peine une trace d'ozone en solution, et ce serait une grande erreur que de lui attribuer des propriétés spécifiques quelconques.

La solubilité ou l'insolubilité de l'ozone dans l'eau n'a rien à voir avec la destruction des microbes ou des matières organiques qui la souillent. Le fait est que, lorsque l'eau impure a été soumise à l'action d'un courant d'ozone, toutes les matières organiques oxydables et les orga-

nismes vivants disparaissent, et l'eau devient pure et stérilisée. Il ne saurait être question de donner à l'eau l'odeur de l'ozone ou de l'imprégner d'ozone. L'instabilité de l'ozone est tellement grande qu'au bout d'un espace de temps très court, pas une trace ne peut en être décelée dans l'eau.

Les deux conditions capitales de la stérilisation de l'eau sur une grande échelle sont celles-ci :

1° Le rendement en ozone par cheval-vapeur doit être très élevé.

2° L'ozonisation de l'eau doit être parfaite, c'est-à-dire que toutes les molécules de la masse d'eau doivent être mises en contact intime avec l'ozone, afin que toute matière organique qu'elle tient en solution ou en suspension puisse subir l'action de l'oxydant.

Plusieurs procédés ont été proposés à cet effet, mais ils sont tous plus ou moins basés sur des principes surannés et médiocrement susceptibles d'être appliqués pratiquement. C'est une grande erreur que de supposer qu'il suffit d'insuffler un courant d'ozone dans l'eau pour la désinfecter.

La stérilisation de l'eau est un art, et un art difficile, qui doit être étudié à fond et dans des conditions les plus diverses avant de pouvoir être adopté universellement.

Il n'est pas prématuré de mettre à l'étude la question de la stérilisation de l'eau par l'ozone, et nous espérons que, loin d'encourir le reproche d'être trop optimiste, nous serons soutenu par tous ceux qui sont fiers des progrès réalisés par l'électricité.

En ce qui concerne le premier désidératum, c'est-à-dire la quantité d'ozone électrostatique qui peut être obtenue par cheval-vapeur, nous pouvons dire avec certitude que nous garantissons un minimum de 100 grammes. Convenablement employée, cette quantité apparemment faible d'ozone peut désinfecter environ 8 000 litres d'eau moyennement souillée d'impuretés.

En admettant qu'on travaille avec une installation de 1 000 chevaux-vapeur susceptibles de fournir 100 kilogrammes d'ozone par heure, on pourra désinfecter 8 000 000 de litres d'eau par heure ou 172 000 000 de litres par vingt-quatre heures. Quand même la moitié seulement de cette quantité serait désinfectée, elle représente encore une assainissement appréciable obtenu à peu de frais.

Nous ne voulons pas être mal compris : nous ne prétendons pas affirmer que l'ozone peut être utilisé à l'heure qu'il est pour la purification de l'eau dans les grandes villes. Le moment n'en est pas encore venu. Mais les personnes qui se rendent compte de l'importance vitale de ce problème, et qui l'envisagent sans parti pris, comprendront que de grandes installations électriques peuvent être montées pour la stérilisation de quantités d'eau aussi considérables que l'on voudra. En attendant, l'efficacité de l'ozonisation de l'eau pourrait être essayée dans de petites villes où l'eau est très souvent impure.

Nous ne voulons pas insister sur ce sujet, nous étant proposé de soulever simplement la question de la stérilisation de l'eau qui, malgré tout ce qui a été dit, n'est nulle part appliquée sur une grande échelle.

Nous avons fait quelques expériences l'année dernière, alors que notre appareil ne fournissait que 30 grammes environ d'ozone par cheval-vapeur et par heure. Aujourd'hui nous avons un rendement qui dépasse 100 grammes par cheval-vapeur et par heure, et nous sommes sur le point de répéter nos expériences sur de l'eau impure et sur de l'eau contaminée avec des matières provenant des égouts et avec différents microbes, pour démontrer les propriétés stérilisantes de l'ozone sur une grande échelle.

Le rendement de 100 grammes d'ozone par cheval-vapeur et par heure sera sans aucun doute augmenté, et alors le travail de stérilisation sera encore plus facile. Pourquoi nourrir des doutes en ce qui concerne la réalisation de ce projet ? Des projets considérés comme irréalisables et absolument impossibles ont pourtant été menés à bonne fin. Que l'ingénieur et l'électricien combinent leur efforts, et le problème de la stérilisation de l'eau potable par l'ozone recevra une prompte solution.

Sur la mercure-aniline.

Par **M. L. Pesci**.

(*Gazz. chim. ital.*, 1897).

En faisant réagir l'aniline avec l'oxyde de mercure à l'état naissant (1) j'ai obtenu un composé cristallin que j'ai d'abord considéré comme étant constitué par la combinaison de l'aniline avec une mercuribase, composé auquel j'ai donné le nom de mercure-phénylamine C^6H^5AzHg. Ce produit se présente en cristaux octaédriques de composition $4C^6H^5AzHg + 5C^6H^5AzH^2$.

Traité à 80° par l'eau contenant 2 % d'aniline et 1 % d'hydrate potassique, il fournit des tables quadratiques répondant à la composition $6C^6H\ AzHg + 7C^6H^5AzH^2$. Enfin, traité à la même température par une lessive de potasse caustique à 15 % il se décompose partiellement et fournit

---

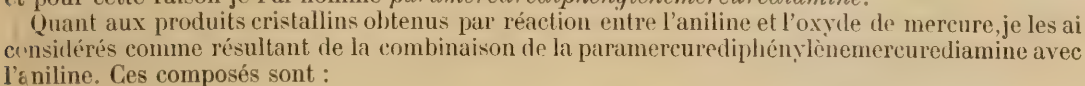
(1) *Gazz. chim.*, XXII, I, page 373.

une solution qui, par refroidissement, laisse déposer des lamelles hexagonales de composition $C^6H^5AzHg + C^6H^5AzH^2$.

Ces divers composés sont doués d'une forte réaction alcaline, et, traités par les acides en quantité suffisante pour avoir une réaction neutre au papier de tournesol, ils fournissent des produits que, à l'aide de l'héliantine [1], j'ai démontré contenir de l'aniline libre. Ils me donnèrent ensuite des combinaisons que j'ai prises pour des sels de la mercure-phénylamine. De là, j'ai isolé un alcaloïde qui répondait exactement à la composition C^6H^5AzHg.

Des recherches ultérieures [2] démontrèrent que cet alcaloïde a la constitution :

Hg ; Hg ; HAz ; AzH



et pour cette raison je l'ai nommé *paramercurediphénylènemercurediamine*.

Quant aux produits cristallins obtenus par réaction entre l'aniline et l'oxyde de mercure, je les ai considérés comme résultant de la combinaison de la paramercurediphénylènemercurediamine avec l'aniline. Ces composés sont :

Composé cristallisé en octaèdres . . . . $2Hg\left\langle\begin{matrix}C^6H^5Az\\C^6H^5Az\end{matrix}\right\rangle Hg + 5C^6H^5AzH^2$.

Composé cristallisé en tables quadratiques . $3Hg\left\langle\begin{matrix}C^6H^5Az\\C^6H^5Az\end{matrix}\right\rangle Hg + 7C^6H^5AzH^2$.

Composé cristallisé en lamelles hexagonales $Hg\left\langle\begin{matrix}C^6H^5Az\\C^6H^5Az\end{matrix}\right\rangle Hg + 2C^6H^5AzH^2$.

Le fait, observé par Oppenheim et Pfoff [3], et confirmé par Piccinini [4], est que l'acétanilide traitée de diverses manières par l'oxyde de mercure donne naissance à une mercure-acétanilide (formule de gauche) renfermant seulement un mercure ammoniacal, c'est-à-dire relié à l'azote, isomère avec la paramercure-acétanilide (formule de droite) déjà décrite par moi [5].

$$\begin{matrix}C^6H^5AzC^2H^3O\\ \searrow Hg \\ \nearrow \\ C^6H^5AzC^2H^3O\end{matrix} \qquad Hg\left\langle\begin{matrix}C^6H^4AzHC^2H^3O\\C^6H^4AzHC^2H^3O\end{matrix}\right.$$

D'autres circonstances observées au cours de mes recherches sur les composés organo-mercuriques me firent supposer que l'aniline et l'oxyde de mercure produisent aussi un composé à un seul mercure ammoniacal. Et, des recherches que j'ai effectuées, il résulte qu'effectivement tel est le cas.

Avec l'aniline et l'oxyde de mercure, on obtient la mercure-aniline (formule de gauche) qui reste combinée à une petite quantité d'aniline ; on peut l'obtenir pure en faisant cristalliser le produit brut dans une solution aqueuse et bouillante d'aniline à 1,5 % contenant 15 % de potasse caustique. Cette mercure-aniline est isomère avec la *paramercure-aniline* (formule de droite) que j'ai déjà décrite [6].

$$\begin{matrix}C^6H^5AzH\\ \searrow Hg \\ \nearrow \\ C^6H^5AzH\end{matrix} \qquad Hg\left\langle\begin{matrix}C^6H^4AzH^2\\C^6H^4AzH^2\end{matrix}\right.$$

Cependant, le fait qu'un composé de ce genre, traité par les acides, fournissait des sels de paramercurediphénylènemercurediamine restait inexplicable en apparence.

Mais, quand on considère la complexité des phénomènes qui se produisent dans ces conditions, on trouve de suite l'explication de ce fait. Pour obtenir ces sels, il est nécessaire, comme il est dit plus haut, de procéder avec précaution à la neutralisation de la mercure-aniline, de manière que l'on n'ait pas un sel mercurique et de l'aniline libre, car ce sont précisément là les produits qui concourent à la formation des sels de paramercurediphénylènemercurediamine.

J'ai préparé, suivant la méthode déjà décrite, le produit qui se forme par réaction entre l'aniline et l'oxyde de mercure à l'état naissant, et je l'ai traité par une lessive de potasse caustique à 15 % contenant 1,5 % d'aniline pour avoir le produit cristallisé en lamelles hexagonales. Ce produit répond, par sa composition, à la formule de la mercure-aniline. J'ai procédé ensuite aux recherches que je vais exposer.

Action de l'hyposulfite de sodium, de l'iodure de potassium et du bromure d'ammonium sur la mercure-aniline. — La mercure-aniline traitée par l'hyposulfite de sodium en excès se comporte comme l'indique l'équation :

$$(C^6H^5AzH^2)^2Hg + S^2Na^2O^3 + 2H^2O = S^2HgO^3 + 2C^6H^5AzH^2 + 2NaOH,$$

c'est-à-dire qu'à une molécule de mercure-aniline correspond une molécule d'hyposulfite de mercure (qui reste combinée à l'hyposulfite de sodium); il y a, en outre, formation de deux molécules d'aniline et de deux molécules d'hydrate sodique.

---

(1) *Gazz. chim.*, *loc. cit.* — (2) *Gazz. chim.*, XXIII, II, page 529. — (3) *Ber.* VII, 624. — (4) *Gazz. chim.*, XXIV, II, page 453. — (5) *Gazz. chim.*, XXIV, II, pag. 449. — (6) *Gazz. chim.*, XXIII, II, pag. 529.

I. 0,4466 gramme de mercure-aniline dissous dans une solution concentrée d'hyposulfite de sodium communique à la liqueur une forte réaction alcaline qui est neutralisée par 2,3 centimètres cubes d'acide oxalique normal, correspondant à 0,092 gramme de NaOH (indicateur : phénolphtaléine).

II. 0,5748 gramme de la même substance, dans des conditions identiques, exige 3 centimètres cubes d'acide oxalique normal, correspondant à 0,120 gramme de NaOH.

Les quantités d'hydrate sodique produites dans ces deux expériences répondent très bien aux indications de l'équation ci-dessus.

	Calculé	Trouvé I	Trouvé II
NaOH	20,83	20,60	20,88.

Avec l'iodure de potassium on a la réaction suivante :

$$(C^6H^5AzH^2)^2Hg + 2IK + 2H^2O = HgI^2 + 2C^6H^5AzH^2 + 2KOH,$$

c'est-à-dire qu'à une molécule de mercure-aniline correspondent une molécule d'iodure mercurique (qui reste combinée à l'iodure de potassium en excès), deux molécules d'aniline et deux molécules d'hydrate potassique.

I. 0,8755 gr. de mercure-aniline traité par une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium pur s'y dissout et forme une liqueur alcaline qui demande, pour être neutralisée, 4,55 centimètres cubes d'acide oxalique normal, équivalant à 0,2548 gramme de KOH.

. II. 0,4950 gramme de mercure-aniline demande, dans les mêmes conditions, 2,55 centimètres cubes d'acide oxalique normal, équivalant à 0,1428 gramme de KOH.

La quantité d'hydrate potassique qui se produit par l'intermédiaire de l'iodure de potassium correspond, suivant la formule ci-dessus, à 29,17 °/₀ de mercure-aniline. On a trouvé :

I	II
29,10	28,85

La réaction entre la mercure-aniline et le bromure d'ammonium est exprimée par l'équation.

$$(C^6H^5AzH^2)^2\ Hg + 2BrAzH^4 = HgBr^2 + 2C^6H^5AzH^2 + 2AzH^3.$$

0,812 gramme de substance fut placé dans une capsule en porcelaine et soumis à l'action d'une solution aqueuse concentrée de bromure d'ammonium colorée par la teinture de tournesol. Cette capsule fut placée, sous cloche, dans le voisinage d'un récipient contenant un volume mesuré d'acide oxalique normal.

On opéra comme il a été indiqué à propos des composés mercure-ammoniums (1).

4,22 centimètres cubes de l'acide oxalique ne furent pas neutralisés ; dès lors, il y avait formation de 0,0717 gr. de AzH^3, c'est-à-dire 8,83 °/₀ de substance. Cette quantité est assez voisine de la quantité calculée pour la formule ci-dessus, c'est-à-dire 8,85.

En ce qui concerne l'action de la paramercurediphénylènemercurediamine sur ces réactifs analyseurs, elle est conforme aux expériences que Puccinini (2) a faites sur l'acétate de cet alcaloïde. Il résulte de ces expériences que les réactifs susdits se comportent vis-à-vis du mercure-ammonium d'une manière connue ; l'atome relié au noyeau reste inaltéré, et il se forme de la paramercuraniline.

Cependant, avec l'iodure de potassium et le bromure d'ammonium on observe des réactions secondaires déterminées par l'action de l'iodure et du bromure de mercure produits, qui, réagissant sur la paramercuraniline formée, donnent naissance à des composés organomercuriques à un seul noyau benzénique. Par exemple :

$$\text{Hg}\begin{cases}C_6H_4\text{(hexagone)}-H^2Az \\ C_6H_4\text{(hexagone)}-AzH^2\end{cases} + HgI^2 = 2\ HgI-C_6H_4\text{(hexagone)}-AzH^2$$

Ainsi donc, pendant que pour la mercure-aniline tout le mercure intervient dans les réactions dues aux réactifs analyseurs, pour la paramercurediphénylènemercurediamine la moitié seulement y prend part.

Action du sulfure de carbone sur la mercure-aniline. — Pour confirmer la constitution de la mercure-aniline, j'ai fait agir sur ce corps du sulfure de carbone. Comme il est facile de le prévoir, il se produit de la *diphénylsulfo-urée*.

$$\begin{matrix}C^6H^5AzH \\ C^6H^5AzH\end{matrix}\Big\rangle Hg + S^2C = HgS + \begin{matrix}C^6H^5AzH \\ C^6H^5AzH\end{matrix}\Big\rangle CS.$$

La réaction se fait très rapidement à la température ordinaire ; elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur. On opère de la manière suivante :

On jette par petites portions de la mercure aniline sèche dans le sulfure de carbure, en refroidissant le liquide. Il se produit immédiatement du sulfure mercurique.

On abandonne à l'évaporation spontanée à l'air libre, et l'on traite le résidu à l'alcool bouillant.

Par le refroidissement, le liquide filtré dépose un produit cristallisé en lamelles pâles brillantes

(1) *Gazz. chim.*, XIX, 519. — (2) *Gazz. chim.*, XXIV, II, 457.

qui, desséchées sur l'acide sulfurique, fondent à 150°5. Ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

I. 0,5273 gr. de matière fournit 0,550 gr. $BaSO^4$.

II. 0,3453 gr. de matière fournit 0,8653 gr. CO^2 et 0,1625 gr. H^2O.

	Calculé pour $(C^6H^5AzH)^2CS$	Trouvé I	II
C	68,42	—	68,34
H	5,26	—	5,22
S	14,04	14,33	—

Action de l'acétate mercurique sur la mercure-aniline. — Des faits observés jusqu'à présent dans l'étude des composés mercure-aniliniques, il résulte que l'introduction du mercure dans le noyau benzénique n'est pas due à l'oxyde de ce métal ; d'autre part, il est évident que l'oxygène de l'oxyde mercurique n'est pas en état de provoquer la séparation de l'hydrogène benzénique, mais que les radicaux négatifs des acides combinés au mercure le peuvent, et que ces radicaux tendent à reproduire l'acide correspondant.

Comme il était facile de le prévoir, la mercure-aniline réagit vivement sur les sels mercuriques et produit facilement les sels de paramercurediphénylènemercurediamine.

A une solution aqueuse concentrée d'une molécule d'acétate mercurique on ajoute une molécule de mercure-aniline en agitant vivement. On abandonne au repos pendant vingt quatre heures. On obtient de fines aiguilles légèrement colorées en jaune, transparentes, très réfringentes, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide acétique.

L'analyse fournit les résultats suivants :

I. 0,5119 gr. de substance donne 0,3390 gr. HgS.

II. 0,6582 gr. de substance donne 0,4345 gr. HgS.

Ces résultats sont suffisamment d'accord avec la composition de l'acétate de paramercurediphénylènemercurediamine.

	Calculé pour $Hg{<}\substack{C^6H^4AzHC^2H^4O^2 \\ C^6H^4AzHC^2H^4O^2}{>}Hg$	Trouvé I	II
Hg °/₀	56,98	57,09	56,91

Parme, Université royale, avril 1897.

Sur la composition de la curcumine,

Par MM. G. Ciamician et P. Silber.

(*Gazz. chim.*, 1897).

La curcumine a été l'objet de recherches de la part de divers auteurs, mais les résultats de ces études sont très peu concordants [1]. Un nouvel examen rigoureux de cette substance parait tout indiqué, et, dans cette notice, nous décrirons comment, dans une étude préliminaire, nous avons été amenés à établir la composition chimique de la curcumine.

Les recherches les plus détaillées que l'on trouve sur cette question sont dues aux chimistes anglais Jackson et Menke [2], qui, se basant sur un grand nombre d'analyses du produit primitif et de quelques-uns de ses dérivés, attribuèrent à la curcumine la formule

$$C^{14}H^{14}O^4.$$

Poussant ensuite plus loin leurs investigations sur sa nature chimique, ils obtinrent, en partant de la curcumine, la vanilline. On a donc des raisons d'admettre que sa molécule renferme un radical vanillinique. Partant de ces faits, ces auteurs ont été amenés à une formule de structure qui, on le voit de suite, ne mérite que peu de confiance :

$$C^6H^3(OH)(OCH^3).\ C^6H^6.\ COOH.$$

Dans cette formule, la curcumine apparaît comme un acide et semble contenir un radical bivalent C^6H^6 de nature assez obscure.

Nous avons commencé nos études en cherchant à obtenir une matière première d'une pureté absolue, et nous espérons avoir réussi, grâce à l'obligeance de la maison E. Merck de Darmstadt. La purification n'est pas sans offrir quelques difficultés, comme d'ailleurs pour toutes les matières colorantes.

---

(1) Daube, *Berichte* 3, 609 ; *Ivanow*, *Ibid.*, 624 et *Kachler*, *Ibid.*, f. 3.

(2) Beilstein, *Handbuch der org. chemie*, 3e édition, vol. III, p. 659.

Le produit fourni par la maison Merck était déjà dans un état de pureté assez notable ; il était cristallin et son point de fusion était situé entre 177 et 180°. Nous le purifiâmes par cristallisation répétée dans le benzène et dans l'alcool méthylique. De ce dernier dissolvant la matière pure se séparait soit en gros prismes d'un jaune orangé, soit en fines aiguilles d'un rouge vif et brillant. Cependant, les deux formes ont le même point de fusion de 183°. Jackson et Menke avaient observé un point de fusion de 178°. Nos analyses nous conduisirent à la formule :

$$C^{21}H^{20}O^{6}$$

qui, on le voit, ne diffère pas beaucoup, en tant que composition centésimale, de la formule proposée par les autres auteurs.

I. 0,2366 gr. de substance fournit 0,5942 gr. CO^2 et 0,1182 gr. H^2O.

II. 0,1566 gr. de substance fournit 0,3946 gr. CO^2 et 0,0838 gr. H^2O.

Dans cent parties :

	Trouvé		Calculé pour	
	I	II	$C^{21}H^{20}O^{6}$ et	$C^{14}H^{14}O^{4}$
C.	68,49	68,72	68,48	68,29
H	5,58	5,94	5,43	5,61

Mais, lorsqu'on détermine les radicaux oxyméthyles par la méthode de Zeisel, on remarque de suite que la formule de Jackson et Menke n'est pas la vraie, attendu que la proportion de radicaux oxyméthyles correspond à un poids moléculaire d'un tiers environ trop forte.

I. 0,2270 gr. de substance fournit 0,2941 gr. AgI.

II. 0,2518 gr. de substance fournit 0,3267 gr. AgI.

Dans cent parties :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C^{19}H^{14}O^{4}(OCH^{3})^{2}$
OCH^3.	17,09	17,11	16,85

La formule de la curcumine est donc, en vertu de nos déterminations, la suivante :

$$C^{19}H^{14}O^{4}(OCH^{3})^{2}.$$

Elle renferme deux groupements oxyméthylés qui dérivent peut-être de deux résidus de la vanilline.

Diacétylcurcumine. — La curcumine renferme au moins deux hydroxyles, et peut ainsi se combiner avec l'anhydride acétique pour former un diacétyle.

Déjà Jackson et Menke avaient obtenu des dérivés acétyliques de la curcumine, mais naturellement ils attribuèrent à ces corps des formules qui ne sont plus admissibles aujourd'hui. Par l'action de l'anhydride acétique et d'un peu d'acétate sodique, ces auteurs ont eu, à côté d'un produit brun et visqueux qu'ils ont considéré comme un dérivé monoacétylique, une substance cristalline, jaune, fusible à 154°, à laquelle ils attribuèrent la formule d'un diacétyle (1).

Nous avons chauffé 4 grammes de curcumine avec 40 grammes d'anhydride acétique pendant trois heures au bain d'huile.

Distillant après ce temps l'excès d'anhydride acétique au bain-marie et sous pression, il resta une substance semi-solide qui fut traitée successivement par l'eau et par l'acide acétique glacial. La majeure partie du produit passe en solution, tandis qu'il se sépare de ce dernier véhicule une poudre jaune, qui est facilement purifiée dans l'alcool. Elle cristallise en aiguilles jaunes et fond à 170-171°.

Nous ne doutons pas que ce composé soit identique à celui décrit par les auteurs précités ; ils l'ont évidemment obtenu dans un état de pureté imparfaite.

Sa composition correspond à la formule :

$$C^{25}H^{24}O^{8} = C^{19}H^{12}O^{2}(OCH^{3})^{2}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$$

qui, comme on voit, est en parfaite harmonie avec la formule que nous avons proposée pour la curcumine.

I. 0,1780 gr. de substance donna 0,4342 gr. CO^2 0,0879 gr. H^2O.

II. 0,3560 gr. de substance donna, par la méthode de Zeizel, 0,3725 gr. AgI.

Dans cent parties :

	Trouvé		Caculé pour la formule
	I	II	$C^{19}H^{12}O^{2}(OCH^{3})^{2}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$
C	66,52	—	66,31
H	5,49	—	5,31
OCH^3	—	13,80	13,82

La solution acétique qui provient de la première purification du composé renferme une masse brune, résineuse, dont nous avons cherché, à l'aide d'un traitement répété à l'anhydride acétique, à obtenir une nouvelle quantité de produit cristallin. Mais toute tentative fut vaine, ce qui prouve que cette matière résineuse ne peut contenir le premier produit de l'acétylisation, comme l'ont cru pouvoir affirmer les auteurs anglais cités ; elle est, au contraire, le résultat d'une décompo-

(1) *Berichte*, 17 Ref. 332.

sition de la curcumine. Ce corps est de nature assez instable et il semble que presque tous les agents chimiques l'altèrent profondément. Aussi le rendement en diacétyle cristallisé est-il assez faible.

Diméthylcurcumine. — Au dérivé diacétylé déjà décrit correspond évidemment un composé diméthylé. Jackson et Menke [1] tentèrent de préparer le dérivé éthylé, et ils considérèrent comme tel une matière goudronneuse noire qui, probablement, contenait le composé cherché. Cette supposition paraît justifiée par le fait que la résine de Jackson et Menke donne par oxydation de l'acide éthylvanillique.

Nous avons été plus heureux, puisque nous avons réussi à obtenir la diméthylcurcumine cristallisée, quoique en quantité assez faible. Dans ce but, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant huit heures, au bain-marie, dans un appareil fermé avec une colonne de mercure, 3 grammes de curcumine avec une solution de 15 grammes de potasse dans 30 centimètres cubes d'alcool méthylique et 20 d'iodure de méthyle. Le dissolvant et l'excès d'iodure alcoolique étant chassés par distillation, il reste une matière goudronneuse ayant l'odeur de la vanille. Cette matière, molle et noirâtre, mise en contact prolongé avec l'eau, devient dure et se détache ensuite facilement des parois du ballon. Pour extraire la matière cristallisée, il convient de la mettre en digestion avec de l'alcool et, de cette manière, la matière résineuse qui prédomine entrant peu à peu en solution, il reste une poudre cristalline qui constitue le produit cherché. Celle-ci est purifiée par cristallisation répétée dans l'alcool méthylique, en ajoutant au début du noir animal. L'alcool qui a servi au premier lavage renferme encore de la substance cristallisable que l'on récupère par concentration et repos prolongé. La diméthylcurcumine pure se présente en aiguilles d'un jaune d'or fusibles à 135°.

Sa composition correspond à la formule :

$$C^{23}H^{24}O^{6} = C^{19}H^{12}O^{2}(OCH^{3})^{4}.$$

0,1528 gr. de substance donna 0,3892 gr. CO^2 et 0,0882 gr. H^2O.

Dans cent parties :

	Trouvé	Calculé pour $C^{23}H^{24}O^{6}$
C	69,46	69,69
H	6,41	6.06

La diméthylcurcumine est insoluble dans les alcalis, et ceci prouverait qu'elle ne renferme pas d'autres oxhydryles phénoliques. L'alcool ordinaire, l'alcool méthylique, l'acide acétique glacial la dissolvent sans difficulté, surtout à chaud.

Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine. — La curcumine réagit avec l'hydroxylamine et avec la phénylhydrazine, et quoiqu'il ne soit pas encore possible de déterminer la constitution des produits qui se forment dans cette réaction, il est néanmoins prouvé que la molécule de curcumine doit renfermer au moins un atome d'oxygène kétonique. Ce fait suffit pour exclure la présence du carboxyle admise par Jackson et Menke, attendu que la curcumine ne contient à côté des quatre oxhydryles que deux autres atomes d'oxygène.

Si on chauffe au bain-marie 3 grammes de curcumine avec 6 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool, la coloration jaune orangé primitive disparaît peu à peu pour donner lieu à une légère teinte jaunâtre. On évapore ensuite le dissolvant et l'on fait cristalliser le produit provenant de l'alcool, après avoir éliminé avec de l'eau l'excès de chlorhydrate d'hydroxylamine : on obtient alors une substance cristallisée en aiguilles fusibles à 178°, mais elle n'est pas encore complètement pure. C'est pourquoi nous l'avons traitée, en solution alcaline, avec un fort excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et nous l'avons fait cristalliser de nouveau.

Le produit qui se présente finalement en fines aiguilles fusibles à 173° a une composition correspondant à la formule de la curcuminoxime, moins une molécule d'eau.

$$C^{21}H^{20}(AzOH)O^{5} - H^{2}O = C^{21}H^{19}AzO^{5}.$$

0,1306 gr. de substance fournit 0,3312 gr. CO^2 et 0,0658 gr. H^2O.

Dans cent parties :

	Trouvé	Calculé pour $C^{21}H^{19}AzO^{5}$
C	69,15	69,04
H	5,59	5,21

Comme nous n'avons pu répéter cette expérience par suite d'un manque de matière première, nous ne donnons cette formule que sous réserve.

Le phénylhydrazine décolore aussi, en solution acétique, la curcumine, et la transforme en un produit cristallin qui se sépare de la solution alcoolique en aiguilles blanches ; mais ici également la matière nous a fait défaut, et la recherche est demeurée incomplète.

Bologne, Laboratoire de Chimie générale de l'Université royale.

---

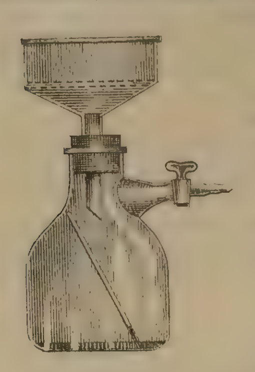
(1) *Berichte*, 15, Ref. 1762.

Perfectionnement dans les filtrations par le vide

Par **M. André R. Wahl**

L'emploi du vide produit par les trompes à eau d'Alvergnat pour accélérer les filtrations est devenu d'un usage presque général dans tous les laboratoires scientifiques ou industriels.

Cependant, s'il est très facile de filtrer en un temps très court des précipités cristallins, il n'en n'est pas de même dans le cas de précipités gélatineux ou même granuleux qui exigent un temps considérable pour les séparer du liquide dans lequel ils se trouvent. Malheureusement, c'est ce dernier cas qui est le plus fréquent, et, avec le dispositif employé jusqu'ici, on est obligé de faire fonctionner la trompe pendant toute la durée de la filtration afin de maintenir le vide. Si l'on a plusieurs précipités à filtrer, il faut attendre jusqu'à ce que la trompe soit libre, ou bien en avoir plusieurs à sa disposition, ce qui n'est pas généralement le cas dans un laboratoire industriel, même bien outillé. Il y a donc là, de toute façon, un grand inconvénient : ou bien une perte de temps, ou bien une perte d'une grande quantité d'eau, sans compter le bruit extrêmement désagréable que produit la trompe lorsque le vide est atteint dans le récipient.



Dans le but de parer à tous ces inconvénients, j'ai fait munir le tube latéral de la fiole à filtrer d'un simple robinet de verre, ainsi que le montre la figure ci-contre. Lorsque le vide est produit dans l'appareil, il suffit de fermer le robinet et d'éloigner la fiole pour que la filtration continue d'elle-même. On peut alors se servir de la trompe pour faire le vide dans un nouveau récipient du même genre, et ainsi de suite.

Il est naturel que, pour que l'appareil fonctionne avantageusement, il faut qu'il soit étanche. Pour déceler toute rentrée d'air, il suffit de placer dans la fiole un tube de verre fermé à un bout comme l'indique la figure.

Quand on a fait le vide dans le récipient et fermé le robinet, si l'appareil est étanche, les niveaux du liquide dans le tube de verre et dans la fiole sont dans un même plan, mais s'il se produit la moindre rentrée d'air, par suite de la différence de pression, le liquide montera lentement dans le tube. Il est facile de voir que, par cette modification très simple, j'évite tous les désavantages que je signalais plus haut.

En terminant, je dirai que la maison Max Kœhler et Martini, de Berlin, s'est chargée de la construction de ces appareils, qu'elle livre de deux grandeurs différentes dont les capacités sont un et deux litres.

Préparation de l'amidon soluble

Par **M. Wroblewski**

(*Berichte*, 1897, XXX [14], 2108-2110).

On triture 100 grammes d'amidon de riz de bonne qualité avec de petites quantités de potasse caustique à 1 % et on laisse reposer 2-4 heures. On répète l'opération jusqu'à ce que le volume du liquide ait atteint 600-800 centimètres cubes. On chauffe au bain-marie en agitant constamment jusqu'à ce que la masse soit devenue parfaitement fluide. On fait alors bouillir sur une flamme basse pendant 20-30 minutes, on filtre, on acidule légèrement par l'acide acétique, on précipite par un égal volume d'alcool à 95 %, on redissout et on reprécipite. Finalement, on dissout dans un peu d'eau, on verse lentement et en agitant dans un grand volume d'alcool absolu, on lave à l'alcool absolu et à l'éther, et on sèche dans le vide.

Nouveau mode de préparation de l'amidon soluble

Par **M. W. Syniewski**

(*Berichte*, 1897, XXX [16], 2415-2418).

On ajoute, par petites portions, 50 grammes de peroxyde de sodium commercial à 500 grammes d'eau froide On introduit dans cette solution 50 grammes d'amidon de pomme de terre en suspension dans 500 grammes d'eau. Au bout d'une heure, on ajoute de l'alcool à 95 % ; on dissout le précipité dans l'eau froide ; on neutralise par l'acide acétique, on précipite, redissout et acidifie de nouveau. En répétant plusieurs fois cette série d'opérations, on finit par obtenir une substance qui ne contient que des traces de cendres. Par repos, la solution aqueuse laisse déposer une petite quantité de précipité flaconneux, de teinte jaunâtre, que recouvre un liquide parfaitement clair. Dans ce liquide, on précipite l'amidon par l'alcool. On malaxe cet amidon avec de l'alcool, on jette la masse sur un filtre, on la lave à l'éther et on la sèche dans le vide.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 janvier. — M. Chatin, président, prononce l'allocution traditionnelle de distribution des récompenses. Il traite un sujet de botanique ayant pour titre : La gradation ou perfection des espèces végétales, donnée par la variété et la localisation des organes, par la non-multiplicité des parties homologues et aussi par l'hermaphrodisme. A la suite de ce discours, il esquisse en quelques mots la vie des membres de l'Institut décédés dans l'année, qui sont : MM. d'Abbadie, Des Cloizeaux et Schützenberger.

On procède ensuite à la distribution des prix.

Géométrie. — Prix Francœur, M. Robin ; *prix Poncelet*, M. Liouville.

Mécanique. — Prix extraordinaire de six mille francs, MM. Gossot, Liouville, Decante et Cheron ; *prix Montyon*, MM. Bourguin, Pavie et Pigache ; *prix Plumey*, MM. Brillié et Girard ; *prix Fourneyron* (n'est pas décerné.)

Astronomie. — Prix Lalande, M. Perrine ; *prix Damoiseau*, M. Struve ; *prix Valz*, M. Fabry.

Physique. — Prix La Caze, M. Lénard.

Statistique. — Prix Monthyon, MM. Bienaymé, Vincent et Burot. *Mentions* à MM. Lepage et Baudran.

Chimie. — Prix Lacaze, M. Sabatier ; *prix Jecker*, M. Haller.

La section de chimie a décerné, à l'unanimité et sans discussion, le prix Jecker à M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy. Rapport de Mr Grimaux :

« Ce savant, qui depuis plus de vingt années s'est fait connaître par des recherches aussi remarquables par la précision que par l'originalité, est justement apprécié de l'Académie ; il y a six ans en effet qu'elle a décerné à M. Haller le titre de Correspondant.

M. Haller a commencé par porter son attention sur un sujet difficile, qui avait occupé déjà un grand nombre de chimistes, et dans lequel il a apporté des lumières nouvelles : l'étude du camphre et de ses dérivés. Il a d'abord fait voir, dans un travail considérable, que les camphres de diverses origines, naturels ou artificiels, sont identiques au point de vue chimique, et ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire, le nombre des isomères optiques correspondant au nombre prévu par les conceptions de la théorie stéréochimique de MM. Le Bel et Vant'Hoff ; la même constatation a été faite pour les bornéols.

M. Haller a abordé ensuite l'étude de la constitution du camphre, qui n'est pas encore établie d'une façon certaine, et, dans cette série d'expériences, a décrit un grand nombre d'espèces chimiques nouvelles. Entre autres dérivés, il a fait connaître le camphre iodé et le camphre cyané ; il a montré l'importance de ce dernier, qui lui a fourni de nombreux dérivés, comme l'acide homocamphorique, dont le sel de plomb peut se dédoubler par la chaleur en régénérant le camphre lui-même. Un examen attentif des dédoublements de cet acide a amené M. Haller à établir la constitution de l'acide camphorique, à en faire connaître des transformations nouvelles, qui permettent de le ramener à l'état de camphre d'où il provient par oxydation.

De cet ensemble de recherches, il ressort que l'acide camphorique est un acide dicarboxylé, que, dans sa production, le noyau caractéristique du camphre n'est pas modifié, et enfin que la synthèse de celui-ci est ramenée à la synthèse de l'acide camphorique lui-même. Tout cet ensemble de recherches sur le camphre est considérable, et ce que nous venons de dire ne peut donner qu'une faible idée du labeur et de l'ingéniosité qu'il a exigés.

Une autre série importante d'expériences a trait à l'étude des dérivés cyanés de la série grasse. M. Haller a montré, d'une façon indubitable, que, par l'accumulation des radicaux négatifs dans le groupe méthane, la molécule prend les caractères d'un véritable acide, décomposant les carbonates, et donnant des dérivés métalliques, bien qu'elle ne renferme pas le groupe carboxyde, regardé jusqu'alors comme caractéristique des acides. Non seulement M. Haller a préparé toute une série de corps d'une fonction nouvelle, se dédoublant en acide carbonique et acétones cyanées, mais encore, et dans son laboratoire sous sa direction, ses élèves ont étendu cet ordre de recherches.

M. Haller s'est aussi occupé des matières colorantes du goudron de houille, qui sont l'objet d'industries importantes et dont la base se trouve dans les données de la science pure ; il a jugé, avec raison, que l'étude de ces corps était trop négligée en France, où les hommes de science pure avaient dédaigné ces questions parce qu'elles touchaient à l'industrie ; c'est justement dans les pays étrangers que les savants, depuis Hofman, ont uni leurs efforts à ceux des industriels, et il en est résulté que la fabrication des couleurs d'aniline y a pris un développement immense aux dépens des intérêts de notre pays.

Dans cet ordre d'idées, M. Haller s'est occupé des corps du groupe des phtaléines, des dérivés colorés du chlorure de phtalyle ; ces recherches sont encore en cours d'exécution.

Bien d'autres travaux importants sont dûs à M. Haller, entre autres la découverte des anhydrides-éthers, corps de fonctions nouvelles, obtenus dans l'action des acides carboxylés sur l'isocyanate de phényle, la synthèse de l'acide citrique, le procédé de purification de la benzine par le chlorure d'aluminium, etc.

En dehors des découvertes de laboratoire, M. Haller a rendu à la science chimique des services de premier ordre, par ses efforts heureux pour en développer l'enseignement en France ; c'est à lui qu'appartient la création de l'Institut de chimie de Nancy, Institut qui compte aujourd'hui plus de soixante-dix élèves se destinant à l'industrie, et dont l'instruction technique permettra de maintenir notre situation industrielle à la hauteur de celle de l'étranger, par qui notre pays était en voie d'être

distancé. En attirant en même temps l'attention de nos fabricants sur les progrès réalisés dans d'autres pays, il leur a indiqué les moyens de mettre notre fabrication en état de lutter avec avantage contre la production étrangère. C'est là une œuvre de patriotisme digne de toutes les sympathies, et que M. Haller poursuit avec persévérance en s'efforçant de doter l'Institut de Nancy d'un laboratoire d'électrochimie, science dont l'enseignement n'existe pas chez nous, et d'un laboratoire de teinture et d'impression.

M. Haller est un maître qui a formé des élèves : il a donné à l'Université de Nancy une personnalité au point de vue chimique et a montré comment la décentralisation scientifique peut être féconde.

Tant de titres sont plus que suffisants pour expliquer le vote de la section de chimie. »

Minéralogie et géologie. — *Grand prix des sciences physiques*, M. J. Vallot ; *prix Bordin*, M. Pruvot ; *prix Delesse*, M. Œlhert.

Botanique. — *Prix Desmazières*, M. Eriksson ; *prix Montagne*, M. Bourquelot. Rapport de M. Guignard :

« M. Bourquelot, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, a publié dans ces dernières années une longue série de travaux sur la physiologie des champignons. Il s'est attaché d'abord à faire connaître les principes sucrés contenus dans ces végétaux et en a recherché la nature, l'origine, le siège et les transformations ; il a fait ensuite une étude spéciale des ferments solubles ou diastases qu'on y rencontre.

I. — Les sucres isolés par M. Bourquelot sont le tréhalose, la mannite, la volémite et le glucose.

Avant ses observations, on pensait généralement que le tréhalose, découvert par M. Berthelot dans le tréhala, et trouvé plus tard par M. Müntz dans les champignons, n'existait qu'exceptionnellement chez ces végétaux. L'analyse de 212 espèces de champignons, appartenant à 51 genres ou sous-genres différents, compris pour la plupart dans le groupe des Basidiomycètes, a permis à M. Bourquelot d'en démontrer l'existence dans 142 espèces, parmi lesquelles plusieurs avaient été auparavant l'objet de recherches infructueuses.

Ce résultat est dû en partie au perfectionnement des méthodes d'analyse, mais surtout aux remarques suivantes de l'auteur :

1° Le tréhalose disparaît rapidement dans les champignons récoltés, qu'on les examine à l'état frais ou qu'on les dessèche d'abord à basse température ; il est remplacé par de la mannite ou du glucose.

2° Il n'apparaît qu'au moment où les champignons commencent à former leurs spores et il disparaît peu à peu pendant la maturation de ces dernières.

3° Il se forme et s'accumule, chez les grands champignons, dans le tissu plus spécialement végétatif du pied et non dans l'hyménophore.

Au cours de ses recherches, M. Bourquelot a découvert dans l'une des espèces qu'il étudiait le *Lactarius volemus*, un sucre nouveau, la volémite, qui est un homologue supérieur de la mannite et que M. Em. Fischer a classé parmi les heptites. On ne connaissait jusqu'alors qu'une seule heptite naturelle, la perséite ; la volémite se trouve être la seconde.

II. — L'étude des transformations des principes sucrés a conduit M. Bourquelot à découvrir chez les champignons des ferments solubles ou diastases dont on n'avait pas auparavant soupçonné la présence dans ces végétaux. Telles sont d'abord la *tréhalase*, encore inconnue, qui dédouble le tréhalose en deux molécules de dextrose ; puis la *maltase*, qui dédouble le maltose également en deux molécules de dextrose ; l'*émulsine*, capable d'hydrolyser un grand nombre de glucosides ; l'*inulase*, secrétée par certaines moisissures et susceptible d'hydroliser l'inuline et d'en faire un aliment assimilable.

Rémarquons, à ce propos, qu'en recherchant si certaines plantes phanérogames, en apparence dépourvues de chlorophylle, telles que le *Monotrapa Hypopitys*, ne renfermeraient pas aussi quelques-uns des principes immédiats observés chez les champignons, M. Bourquelot a trouvé dans cette plante un autre ferment spécial, la *gaulthérase*, qui dédouble la glucoside de l'éther méthylsalicylique en mettant cet éther en liberté.

Portant ensuite ses investigations sur les matières oxydantes des champignons, matières dont quelques-unes peuvent être, en raison de leur mode d'action, considérées comme des ferments solubles, il a montré, soit seul, soit en collaboration, que toutes les colorations spontanées qu'on observe quand on brise certains champignons sont dues à l'action de ces matières en présence de l'air. Avec M. Bertrand, il a pu retirer, du *Russula nigricans*, un chromogène cristallisé, que ce chimiste a ultérieurement identifié avec la tyrosine. Plus tard, avec M. Harlay, il a montré que le chromogène noircissant du *Russula adusta*, des *Boletus scaber*, *versipellis* et *aurantiacus*, est aussi de la tyrosine. Enfin, il a établi que les ferments oxydants des champignons sont capables de déterminer l'oxydation d'un grand nombre de composés phénoliques : phénols, éthers de phénols, amines aromatiques. Quelques observations curieuses semblent également montrer que les colorations si diverses du chapeau des champignons sont dues à l'action de ces mêmes ferments sur des chromogènes particuliers.

Tels sont les résultats les plus saillants obtenus par M. Bourquelot dans ses belles recherches. On pourrait signaler encore dans les nombreux Mémoires qu'il a publiés depuis bientôt dix ans sur les champignons, beaucoup d'autres faits d'un haut intérêt, non seulement pour la physiologie de ces végétaux, mais aussi pour la biologie générale. Par la nature de ses travaux antérieurs, par ses connaissances en chimie analytique et en mycologie, il était bien préparé pour aborder ces questions délicates ; on peut dire qu'il les a traitées avec une remarquable habileté.

Aussi la section de botanique est-elle unanime à décerner à M. Bourquelot le prix Montagne pour 1897. »

Prix Thore, MM. Bordas et Sappin-Trouffy.

Anatomie et zoologie. — *Prix Savigny*, n'est pas décerné ; *prix da Gama Machado*. Mention honorable à Mme la comtesse de Linden.

Médecine et chirurgie. — *Prix Montyon*, MM. Gaucher, Zambaco, Remy et Contremoulins, Marie et Ribaut. Mention à MM. Fabre Domergue, Bosc, Vedel et Lapique ; *prix Barbier*, MM. de Rochebrune et Lucet ; *prix Bréant*, MM. Bruot, Legrand et E. Legrain ; *prix Godard*, MM. Beauregard et Boulart ;

prix Parkin, M. Waller; *prix Bellion*, MM. Pettit et Péron; *prix Mége*, M. Tissié; *prix Lallemand*, MM. Meunier et Durante. Mentions honorables à MM. Voisin, Onuf et Collins, et Mercier; *prix du Baron Larrey*, M. Auffret.

Physiologie. — Prix Montyon, M. Delzenne. Mention honorable à M. Goufein; *prix La Caze*, M. Rœntgen; *prix Pourat*, M. Kaufmann; *prix Martin Damourette*, M. Guinard; *prix Philipeaux*, MM. Courtode et Guyon.

Géographie, physique. — Prix Goy, M. Flahaut.

Prix généraux. — Prix Montyon (arts insalubres). Mentions à MM. Masure, Magitot et Armand; *prix Cuvier*, M. Marsh; *prix Trémont*, M. Frémont; *prix Gegner*, M. P. Serret; *prix Petit d'Ormoy* (sc. math.), M. Tisserand; *prix Petit d'Ormoy* (sc. nat.), M. Gosselet; *prix Tchiatcheff*, M. Obrutschen; *prix Gaston Planté*, M. André Blondel; *prix Cahours*, MM. Lebeau, Hébert, Tassilly et Thomas; *prix Saintour*, M. André; *prix Laplace*, M. Crussard; *prix Rivot*, MM. Crussard et Gourguechon et MM. Bertrand et Bruneau.

Séance du 17 janvier. — Notice sur la vie et les travaux de M. d'*Abbadie*, par M. Hatt.

Le *Moniteur scientifique* a déjà donné un abrégé de la biographie de cet académicien.

— Sur quelques résultats nouveaux relatifs au phénomène découvert par Zeeman. Note de M. Cornu.

— Observations de M. H. Becquerel, relatives à la communication précédente.

— Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore. Note de M. Carnot.

La méthode est fondée sur les réactions suivantes : dans un mélange de chlorures, de bromures et d'iodures en dissolution, l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses, peut déplacer complètement l'iode à froid, sans agir en aucune manière sur les acides chlorhydrique et bromhydrique. L'iode peut être complètement enlevé par le sulfure de carbone. En ajoutant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique on n'isole que le brome partiellement à froid, mais à 100° on peut l'isoler complètement en chauffant pendant une demi-heure à une heure. Pour cela on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution d'acide chromique à 10 °/₀ et 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau. Enfin le chlore est dosé après élimination des deux autres halogènes par le nitrate d'argent comme d'habitude.

— Sur le système de l'heure décimale, les divisions du jour et du cercle et la table géographique. Note de M. H. de Sarrauton.

— M. Pain adresse une note relative à un instrument géodésique, « L'opérateur rapide », pour levés de plans, nivellements, tracés d'épures, etc.

— M. Baudouin adresse une note « sur la cause du mouvement obtenu dans le radiomètre exposé à la lumière ».

— M. Cassedebat adresse une note « sur un corps simple gazeux (?) sécrété par le Bactérium coli commune. »

— M. Ch. Sibillot adresse une note relative à la faculté d'orientatiou chez les pigeons voyageurs.

— M. Chantron adresse un complément à sa communication sur le vol des oiseaux.

— M. Souilhagon adresse diverses communications relatives à la navigation aérienne.

— M. Bertrand informe l'Académie que M. Schiaparelli, correspondant de la section d'Astronomie, dont la mort avait été annoncée, vient de lui écrire pour démentir lui-même cette nouvelle.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume de M. *Orlof* et relatif aux améliorations apportées à la fabrication des papiers d'état.

— Occultation des Pléiades par la lune, le 3 janvier 1898, observée à l'équatorial de la tour de l'ouest de l'Observatoire de Paris, par M. Bigourdan.

— Occultatiun des Pléiades, le 3 janvier 1898 à Lyon. Note de M. André.

— Sur les quatre grosses planètes. Note de M. Anceaux.

— Sur la représentation des fonctions analytiques uniformes. Note de M. Painlevé.

— Sur la convergence des séries représentant les intégrales des équations différentielles. Note de M. Stæckel.

— Sur les intégrales irrégulières des équations différentielles linéaires. Note de M J. Horn.

— Sur l'existence des intégrales d'un système partiel déterminé par certaines conditions initiales. Note de M. Riquier.

— Sur les systèmes de surfaces triplement orthogonales, où les surfaces d'une même famille admettent la même représentation sphérique de leurs lignes de courbure. Note de MM. Fouché.

— Sur le fondement de la géométrie projective. Note de M. Zeuthen.

— Sur le problème du refroidissement d'une barre hétérogène. Note de M. Stekloff.

— Sur le mélange des gaz. Note de M. Leduc.

Comme conclusion à ses recherches l'auteur propose de remplacer la loi de Berthollet sur le mélange des gaz par la suivante : « Le volume occupé par un mélange de gaz est égal à la somme des volumes qu'occuperaient les gaz qui le composent sous la pression et à la température du mélange. »

— Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes. Note de M. Schlœsing.

Cette méthode consiste à mettre dans deux tubes communiquant par le bas au moyen d'un robinet le gaz dont on veut déterminer la densité et un gaz dont on connaît la densité ; chaque gaz est dans l'un des tubes. On opère de la façon suivante : Supposons que l'on désigne par G le gaz à étudier, l'autre gaz sera de l'acide carbonique par exemple sur lequel il n'exercera par l'action chimique. On mettra en communication les deux gaz en ouvrant le robinet inférieur, et en laissant ouverts à l'air les orifices supérieurs des tubes. Le gaz carbonique qui est plus lourd que le gaz G produira un mouvement dans le sens de ce gaz qui sortira par l'extrémité ouverte du tube qui le contient. Il arrivera un moment où l'équilibre s'établira ; alors on aura l'égalité :

$$h'd' = hd + (h' - h)\delta$$

h et h' désignant la distance entre la surface de séparation des trois gaz se touchant deux à deux et l'extrémité supérieure des deux tubes qui les contiennent, d, d' et δ les densités à l'état sec de l'air, du gaz G et de CO^2 à la température et à la pression de l'expérience.

Or, d, d' et δ ne diffèrent que par un même facteur des densités d_0 d'_0 et δ_0 à l'état sec, sous la pression de 760 millimètres et à 0°. On a dès lors :

$$h'd'_0 = hd_0 + (h' - h)\,\delta_0.$$

On connaît :

$$d_0 = 1 \text{ et } \delta_0 = 1{,}529.$$

Pour avoir h et h' on ferme le robinet inférieur pour arrêter la communication des deux tubes, puis on absorbe successivement l'acide carbonique de chaque tube au moyen de la potasse caustique et l'on ramène le gaz restant à la pression atmosphérique en laissant arriver du mercure, le point où s'arrête ce dernier donne les distances h et h'.

— Sur un appareil dit verseur hermétique. Note de M. Personne de Sennevoy.

— Sur le potentiel thermodynamique. Note de M. Ponsot.

— Sur le spectre des rayons cathodiques. Note de M. Birkeland.

— Sur le spectre du cadmium dans un tube à vide. Note de M. Hamy.

— Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1898.

— Contribution à l'étude des fours électriques. Note de MM. Gin et Leleux.

Il résulte de cette note que : 1°) La chute du potentiel caractéristique d'un arc jaillissant au sein d'un milieu donné est due simplement à la résistance de la masse gazeuse interposée entre les électrodes et résultant de la vaporisation des électrodes ou des matières soumises à l'action de l'arc.

2°) La température de l'arc croîtrait comme le carré de la densité du courant et le rapport de la résistance à la chaleur spécifique par unité de volume de l'atmosphère de l'arc. Si l'on prend le mélange pulvérulent qui sert à la fabrication du carbure de calcium, on remarque que, pour des arcs ayant une tension de 18 à 20 volts, la température a été assez élevée pour que la tension de dissociation des vapeurs de calcium et de carbone s'oppose à la combinaison des deux corps, laquelle n'a pu se produire qu'au-delà de la surface de niveau limitant la région des températures inférieures à celle de dissociation. Cette dissociation semble donc devoir se produire à une température inférieure à celle de la volatilisation du carbone et le carbure de calcium ne peut être vaporisé à l'état combiné dans les conditions expérimentées. En résumé, il paraît résulter de cette note qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre les hautes températures produites par le four électrique pour obtenir du carbure de calcium, puisque celui-ci se trouverait dissocié et qu'en outre la chaux et le carbone se volatilisent à une température supérieure à celle où le carbure de calcium ne serait pas dissocié. En conséquence, on ne saurait admettre avec M. Moissan que la production du carbure de calcium n'a lieu que par la réaction des vapeurs des deux composants, chaux et carbone. On peut donc supposer qu'il est possible d'obtenir du carbure de calcium par l'action d'une chaleur suffisante pour amener les deux corps à réagir l'un sur l'autre sans amener leur volatilisation. Cette idée a déjà été étudiée. M. Pictet l'a réalisée en partie, et un autre chimiste a breveté un procédé consistant à augmenter l'intensité de la chaleur au moyen d'un courant d'oxygène. Cependant, il y a une réserve à faire : c'est que, à une température très élevée (comme celle produite par l'arc électrique) le charbon employé peut devenir conducteur de l'électricité (comme cela a lieu pour le charbon de cornue) ; il en résulte que l'on arrive à avoir un composé hétérogène rappelant les « radio-conducteurs » de M. Branly. Dans ces conditions, on peut admettre que l'énergie électrique joue un rôle aussi bien que l'énergie calorifique dans la production du carbure de calcium. L'énergie calorifique amenant le carbone à une température telle qu'il devient conducteur, l'énergie électrique agit alors à son tour.

— Nouvelle méthode pour la mesure de l'intensité des champs magnétiques. Note de M. Bouty.

Le phénomène sur lequel repose cette méthode est l'induction réciproque de l'action électromagnétique employée par M. Lipmann dans son galvanomètre à mercure. Un liquide conducteur qui pourra être simplement de l'eau de rivière, s'écoule normalement aux lignes de force du champ à mesurer. On détermine, à l'aide de l'électromètre capillaire, la force électromotrice constante induite entre la face supérieure et la face inférieure de la veine. Connaissant le débit, on en déduira l'intensité du champ.

— Sur l'ampèremètre thermique à mercure. Note de M. Camichel.

— Décharge par les rayons de Röntgen ; effet secondaire. Note de M. Perrin.

— Sur la résistance électrique du silicium cristallisé. Note de M. Le Roy.

La résistance du silicium décroît à chaud, ainsi que celle du charbon. Pour une température de 800 la résistance diminue d'environ 40 %. La résistance du carbone diminue avec la température. Nous avons dit plus haut, à propos de la note de MM. Gin et Leleux, que le charbon soumis à une haute température pouvait devenir bon conducteur. S'il n'acquiert pas dans tous les cas cette propriété que possèdent certaines variétés (charbon de cornue, braise) sa résistance tout au moins diminue.

— Sur de nouveaux composés des métaux de la cérite. Note de M. Job.

Les oxalates des métaux de la cérite sont solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. Par refroidissement, il se forme des cristaux contenant, à la fois, la base, de l'acide oxalique et du chlore. Ce sont des oxalochlorures. Le sel ainsi obtenu avec le lanthane a pour formule :

$$(C^2O^4)^2\,Cl^2La^2 + 5H^2O.$$

Ces oxalochlorures présentent la propriété intéressante de donner par calcination l'oxychlorure du métal correspondant.

— Sur l'aldéhydrate d'ammoniaque. Note de M. de Forcrand.

Des recherches thermochimiques faites il y a près de dix ans confirment les résultats donnés sur l'aldéhydate d'ammoniaque par M. Delépine.

— Sur l'acétylbutyrate d'éthyle-β-isopropylé et les acides diisopropylhexènedioïques stéréoisomères. Note de MM. Barbier et Grignard.

Par l'action à froid de l'éther isobutylidèneacétylacétique pur et bouillant à 104-105° sous 12 millimètres sur le malonate d'éthyle potassé dissous dans l'alcool, on a obtenu l'éther éthylacétylbutyrique β-isopropylé bouillant à 170°. En même temps, il y a formation d'un autre produit bouillant à 189-191° sous 10 millimètres de pression. La réaction est la suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH = \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{|}{C}} - CO - CH^3 + CH^2\!\!<\!\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH\!\!<\!\begin{matrix} \overset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5 \\ \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}} - COCH^3 \end{matrix}$$

C'est ce corps qui, en perdant deux carboxyles et deux éthanols, donne l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé.

Soumis à l'action de l'éthylate de sodium, l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé, au lieu de donner le dérivé correspondant de la résorcine, c'est-à-dire l'isopropyltétrahydrorésorcine, donne l'éther éthylique de l'acide hexènedioïquediisopropyle $C^{16}H^{28}O^4$ bouillant à 156° sous 10 millimètres, qui a pris naissance par la soudure de deux molécules de β-isopropylacétylbutyrate d'éthyle avec élimination de deux molécules de diméthylcétone. La saponification de cet éther donne deux acides isomériques, l'un cristallisé en aiguilles fusibles à 156°-158° et l'autre cristallisé en tables fusibles à 117-119°.

— Sur l'oxydation des ammoniaques composées par les ferments du sol. Note de M. Demoussy.

Sous l'influence des ferments de la terre, les amines sont simplifiées et, par oxydation, deviennent de l'ammoniaque qui, seule, peut passer à l'état d'acide azoteux et azotique. La transformation est d'autant plus pénible que la molécule d'amine est plus complexe.

— Bacilles du béribéri. Note de M. Nepveu.

— Sur la structure du cirrophore chez les Polynoïdiens Noie de M. Darboux fils.

— Sur les allongements de la partie antérieure du corps des Prosobranches et leur influence sur la région correspondante des tubes digestifs. Note de M. Amaudrut.

— Sur une Grégarine cœlomique présentant, dans son cycle évolutif, une phase correspondante du tube digestif Note de MM. Caullery et Mesnil.

— Sexe et dissymétrie moléculaire. Note de M. Le Dantec.

L'auteur émet l'hypothèse que le sexe des animaux peut varier avec le genre de nourriture Pour lui, la constitution moléculaire de l'aliment jouerait un rôle dans la production des sexes. Les corps, suivant que la déviation qu'ils produiraient sur la lumière polarisée serait à droite ou à gauche, donnerait l'un ou l'autre sexe.

(Pasteur, à la suite de ses recherches sur la dissymétrie moléculaire, en était arrivé à admettre que le protoplasma devait avoir une constitution dissymétrique. C'est sans doute à cette idée qu'est due l'hypothèse de M. Le Dantec. Cependant on ne voit pas bien comment une propriété purement physique pourrait avoir une action sur la détermination des sexes, car, en somme, les produits qui servent à l'alimentation sont, lorsqu'ils pénètrent dans l'organisme, transformés en composés qui n'ont pas forcément un pouvoir rotatoire et ne sont pas dissymétriques. Les paratartrates, qu'ils soient droits ou gauches, donnent, sous l'influence des ferments, de l'acide acétique et de l'acide propionique qui n'ont pas de pouvoir rotatoire. Enfin, ne peut-on pas transformer des corps droits en corps gauches ? Les recherches de Fischer sur les sucres, et toutes celles qui ont été faites sur le camphre et les camphènes ne sont elles pas une preuve que le sens du pouvoir rotatoire est très variable ? Du reste, les travaux de M. Junfleisch sur l'acide tartrique synthétique nous ont démontré que cet acide non dédoublable par les moyens ordinaires et même par les ferments pouvait devenir dédoublable en le chauffant à 175° avec de l'eau. Cependant, cet acide avait été obtenu avec des produits symétriques, éthylène, bromure d'éthylène, dinitrile succinique, acide succinique bibromé symétrique Pour nous, s'il y a une explication à donner de l'aptitude de certains ferments à détruire plutôt certains tartrates que d'autres, c'est que les acides tartriques n'ont pas la même solubilité, et l'acide racémique ordinaire doit certainement se dédoubler dans les agents de dissolution. C'est ce que démontrent l'étude cryoscopique et l'étude de la conductibilité électrique, et aussi la séparation des tartrates de cinchonine. On objectera que, dans l'organisme animal, il se présente des phénomènes semblables à ceux que l'on a constatés avec les ferments. Ainsi, certains sucres tels que la lévulose et le maltose ne seraient pas attaqués par l'organisme ; mais on ne peut dire que c'est à cause de leur structure moléculaire. C'est la constitution chimique qui intervient certainement, et cela est si vrai qu'il y a une certaine catégorie de corps qui se rencontrent très souvent dans la nature, à l'exclusion des autres isomères : ce sont les dérivés para, ainsi que l'a fait remarquer M. Moureu dans ses recherches sur les isomères de l'anéthol).

— Sur le prétendu chloragogène de la cavité générale des Ophélies. Note de MM. Kunstler et Gruvel.

— Sur l'existence d'une faune malacologique polybathyque dans les grands fonds de l'Atlantique et de la Méditerranée. Note de M. Lucard.

— Sur l'origine de la double coiffe de la racine des Tropœolées. Note de M. Brunotte.

— Sur la préparation du gentianose. Note de MM. Bourquelot et Nardin.

On prépare ce corps en traitant la racine de gentiane au bain-marie par l'alcool à 95° bouillant pendant vingt à vingt-cinq minutes. On laisse refroidir, on exprime, puis on neutralise le liquide et distille ; enfin, on évapore à consistance d'extrait mou. Cet extrait, laissé en repos pendant trois semaines à un mois, donne des cristaux. On le reprend par 1 partie d'eau pour 2 d'extrait, à chaud, on ajoute 5 parties d'alcool à 95°. On laisse reposer une quinzaine d'heures, on sépare le liquide du dépôt formé

et on laisse ce dernier en repos. La cristallisation commence aussitôt et est complète au bout de quinze jours. On purifie par cristallisation dans l'alcool à 95°. Le produit obtenu est en lamelles, il fond à 207-209°, il est dextrogyre, son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est $\alpha_D = +31°25$. Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique

— Sur la fécondation et la germination hivernales de la Truffe. Note de M. de Gramont de Lesparre.

— Sur les gisements des minerais de fer oolithiques du nouveau bassin de Briey (Meurthe-et-Moselle). Note de M. Rolland.

— Sur les Avens de Sauve (Gard), et la forme des réservoirs de sources en terrains calcaires. Note de MM. Martel et Viré.

— Considérations sur la circulation océanique dans le golfe de Gascogne. Note de M. Thoulet.

— Observation d'un bolide double, à Vannes, le 3 janvier 1898. Note de M. Georget.

— Remarque de M. Callandreau sur la Communication précédente.

— M. Balland adresse de nouvelles observations « Sur les essais de l'aluminium. »

Séance du 24 janvier. — Sur la réduction des intégrales doubles et sur un nouvel invariant dans la théorie des surfaces algébriques. Note de M. Picard.

— Addition à une note précédente sur le phénomène de Zeeman. Note de M. Cornu.

— Sur les conditions de formation des carbures alcalins et alcalino-terreux et du carbure de magnésium. Note de M. Moissan.

L'auteur indique que le potassium et le sodium absorbent l'acétylène lentement à froid ; l'action du sodium est plus lente que celle du potassium. Ces faits ne sont pas nouveaux, et c'est justement parce que la formation des carbures de ces métaux se fait difficilement à froid, que l'on est obligé de les préparer à chaud, ainsi que l'ont indiqué MM. Berthelot et Matignon. M. Moissan parle aussi de la décomposition des carbures alcalins et alcalino-terreux sous l'influence de la température élevée du four électrique. Ce fait a été constaté depuis longtemps. Dans une récente Note, MM. Gin et Leleux ont eux-mêmes appelé l'attention sur ce point. Le carbure de calcium n'échappe pas à cette dissociation ; aussi nous étonnons-nous que M. Moissan ait pu signaler en décembre 1892, la présence du carbure de calcium dans le four électrique par suite de l'action du calcium sur les électrodes.

— Mécanisme histologique de la cicatrisation ; de la réunion immédiate vraie. Note de M. Ranvier.

— L'ampliation de l'oreillette droite du cœur pendant l'inspiration. Note de M. Bouchard.

— Sur la quatrième campagne de la Princesse-Alice, par S. A. S. Albert I[er], prince de Monaco.

— M. Perrier présente à l'Académie la deuxième édition de son Livre : Les colonies animales et la formation des organismes.

— M. Demanet adresse une Note « Sur une nouvelle méthode de résolution des équations algébriques et transcendantes. »

— M. Deiss arresse de Bâle une Note relative à une mesure directe de la parallaxe du soleil.

— M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie des neuf premiers volumes de la « Revue générale de Botanique. »

— M. Faye présente à l'Académie un volume imprimé en langue russe et intitulé : « Cours de Géodésie professé à l'Académie d'État-Major de Saint-Pétersbourg » par le Colonel Witkowsky.

— Étoiles filantes des mois de novembre et décembre 1807, observées à Basse-Terre (Guadeloupe) Note de M. Duprat.

— Sur le développement des fonctions uniformes ou holomorphes dans un domaine quelconque. Note de M. Painlevé.

— Sur les types de croissance et sur les fonctions entières. Note de M. E. Borel.

— Sur des systèmes d'équations aux dérivées partielles analogues aux équations du premier degré. Note de M. Beudon.

— Sur la géométrie des champs magnétiques et le mouvement à deux degrés de liberté dans le plan ou sur la sphère. Note de M. René de Saussure.

— Loi des déformations des métaux industriels. Note de M. Brillouin.

— Sur un spectroscope interférentiel. Note de MM. Fabry et Perot.

— Du rôle de la diffraction dans les effets obtenus avec les réseaux ou trames photographiques. Note de M. Féry.

— Étude des équilibres physiques et chimiques par la méthode osmotique. Note de M. Ponsot.

— Sur la loi du mélange des gaz. Note de M. Sacerdote.

Les résultats fournis par l'expérience indiquent que l'on doit rejeter l'énoncé de la loi du mélange des gaz ou interviennent les pressions, pour y substituer celui qui fait intervenir les volumes.

— Sur la séparation du thorium et des terres de la cérite Note de MM. Wyrouboff et A. Verneuil.

La solution des nitrates, qui ne doit pas contenir plus de 0,5 d'oxydes, est évaporée à sec et additionnée de 100 centimètres d'eau oxygénée pure à 10 volumes ; on chauffe pendant quelques minutes en remuant. Le précipité extrêmement volumineux est jeté sur le filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'ammoniaque. On détache avec une baguette le précipité du filtre, opération qui se fait très aisément, grâce à la consistance gélatineuse du peroxyde, et on le dissout à chaud dans quelques centimètres cubes d'eau à laquelle on ajoute 2 grammes d'iodure d'ammonium et 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ; la réaction est instantanée On fait passer la solution chaude à travers le filtre pour dissoudre les parties du précipité qui y adhèrent encore et on lave. La solution est précipitée par l'ammoniaque ; l'hydroxyde, qu'on n'a pas besoin de laver, est jeté sur le même filtre et calciné. Dans la liqueur filtrée du peroxyde, on précipite par l'ammoniaque toutes les autres terres qui accompagnaient la thorine. Le précipité obtenu par l'eau oxygénée doit être parfaitement blanc. S'il en était autrement, il faudrait recommencer sur lui le même traitement que ci-dessus jusqu'à complète blancheur. M. Dennis [1] a indiqué un moyen de séparation de la thorine par l'acide azothydrique ; mais,

outre que cette méthode repose sur l'emploi d'un réactif difficile à manier et cher, il ne donne pas de la thorine pure, car elle entraîne toujours une quantité appréciable de cérium.

— Hydramides et bases isomères (glyoxalidine). Note de M. Delépine.

Il résulte de cette Note que les quantités de chaleur, 2 × 11 calories pour la formation de l'hydrobenzamide et 13,9 cal. pour sa transformation en amarine, sont absolument comparables à celles trouvées pour les autres glyoxalidines.

— Recherches sur l'ouabaïne. Note de M. Arnaud,

L'ouabaïne qui est identique avec la strophantine du *Strophantus glaber*, forme trois hydrates : l'un à 9 molécules d'eau, qui se transforme en hydrate à deux molécules quand on le dessèche sur l'acide sulfurique, un second hydrate formé vers 30° qui renferme 11,2 °/₀ d'eau, enfin un troisième qui prend naissance à 60°, n'en contient que 9 °/₀. L'hydrolyse de l'ouabaïne par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu à 100°-110°, donne la rhamnose et une résine rouge qui provient sans doute de la polymérisation du produit de dédoublement. Traitée par l'acide nitrique concentré, l'ouabaïne donne des dérivés nitrés et de l'acide oxalique à chaud. Si l'on opère à froid avec de l'acide étendu, on obtient des composés nitrés cristallisés. Le brome réagit sur l'ouabaïne en donnant un dérivé amorphe. L'anhydride acétique fournit des acétines. Quand on opère entre 30° et 70°, en présence d'une grande quantité d'anhydride, on obtient une heptacétine cristallisée fusible à 270°-275°. La formule admise $C^{30}H^{46}O^{12}$ concorde avec ces résultats.

— Synthèse de l'acide térébique. Note de M. Blaise.

En appliquant la méthode de Reformatsky un peu modifiée (c'est-à-dire qu'au lieu d'employer du zinc, on a recours à un couple Gladstone et Tribe) à un mélange d'acétone et d'éther bromosuccinique, on obtient, après saponification par la potasse de l'éther formé, un mélange d'acides d'où l'on isole l'acide térébique de la façon suivante. Le mélange des acides est dissocié dans l'eau à l'ébullition, on sature par l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline persistante. L'acide térébique est transformé en diatérébate de baryum facilement soluble. On précipite l'excès de baryte par CO^2, on filtre, décompose le diatérébate de baryum par l'acide chlorhydrique et l'on enlève l'acide térébique par épuisement à l'éther. On distille et l'on obtient l'acide térébique que l'on fait cristalliser dans le double de son poids d'eau. Le corps ainsi obtenu fond à 174°. L'analyse lui attribue une composition identique à l'acide térébique ; enfin, il se transforme par distillation lente en méthyl-pentanolide. Le rendement est de 12 °/₀.

— Fabrication de l'huile d'acétone, et en particulier de la méthyl-éthyl-cétone au moyen des eaux de désuintage des laines. Note de M. Buisine.

Il suffit de saturer par la chaux les acides gras volatils obtenus au moyen des eaux de désuintage et soumettre à la distillation après évaporation à sec. On peut arriver à préparer 15 litres d'huile d'acétone avec 1 mètre cube d'eau de désuintage à 11° B.

— Sur le dosage du suc gastrique. Note de M. Cordier.

La méthode indiquée a surtout pour but le dosage de l'acide chlorhydrique libre ; la détermination de l'acide combiné ne présente aucune modification. Elle consiste à saturer le suc gastrique par du carbonate de lithine, puis à épuiser par un mélange à parties égales d'éther anhydre. Après évaporation à sec et calcination, le chlorure de lithium seul se dissout dans la liqueur éthéro-alcoolique. Il suffit d'en doser le chlore par les méthodes connues. On procède à la détermination des chlorures fixes sur le résidu insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther.

— Expériences ergographiques pour mesurer la puissance maximum d'un muscle en régime régulier. Note de MM. Richet et Broca.

— Le champignon des Altises (*Sporotrichum globuliferum*). Note de M. Trabut.

— Sur le sulfate anhydre de calcium produit par déshydratation du Gypse. Note de M. Lacroix.

— Sur le Collovien de la Woëvre. Note de M. René Nicklès.

— Sur la troisième ascension internationale des ballons-sondes. Fote de M. Spelling, de l'Observatoire de Saint-Pétersbourg.

Séance du 31 janvier. — M. Cornu offre à l'Académie un exemplaire de sa notice sur l'œuvre scientifique de Fizeau que le Bureau des Longitudes a bien voulu insérer dans l'annuaire pour 1898.

— Sur le développement approché de la fonction perturbatrice. Note de M. Poincaré.

— Sur les observations météorologiques de l'Océan Atlantique. Note de S. A. S. Albert Ier, prince de Monaco.

— Remarques de M. Mascart sur la Communication précédente.

— M. Cremona est nommé Membre correspondant pour la section de géométrie, en remplacement de feu Brioschi, par 45 suffrages contre huit attribués à M. Mittag Leffler.

— Fonction martiale du foie chez les vertébrés et les invertébrés. Note de M. Dastre.

D'après cette note, le foie des animaux remplit une fonction spéciale relative au fer dans l'organisme. C'est ce que l'auteur appelle *fonction martiale* du foie. Elle est universelle, c'est-à-dire qu'elle existe aussi bien chez les vertébrés que chez les invertébrés, partout où se rencontre un organe pouvant être assimilé au foie.

Ces faits nous permettent de signaler certaines observations que nous avons faites sur le foie. Nous avons reconnu que le foie (celui sur lequel nous avons opéré était du foie de porc qui venait d'être saigné) après avoir été libéré complètement du sang par des lavages intravasculaires au moyen de l'eau salée, contenait une matière albuminoïde ferrugineuse. Pour isoler cette substance, nous avons fait une bouillie avec le foie, et nous l'avons laissée macérer pendant 24 heures dans de l'eau distillée dans un endroit frais. La liqueur a été séparée du magma ; nous l'avons chauffée à l'ébullition, filtrée pour séparer le coagulum et additionnée d'un peu d'acide acétique pour achever la

---

(1) *Zeitsch für An. Ch.*, t. XIII, p. 412, 1897).

précipitation de l'albumine qui aurait pu ne pas être coagulée. Après une nouvelle filtration, nous avons précipité une partie de la liqueur par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique a été décomposé par l'hydrogène sulfuré : la liqueur évaporée a donné une matière, laquelle a été calcinée en partie. Les cendres présentaient les réactions du fer (bleu de Prusse). L'autre partie, chauffée à l'ébullition avec de l'acide azotique pur, laissait, après évaporation de ce dernier, un résidu dans lequel la présence du fer a été constatée au sulfocyanure et au ferrocyanure. Nous avons recommencé l'opération sur un morceau de foie provenant d'un organe déjà irrigué à l'eau chlorurée. Ce morceau a été mis en contact pendant 24 heures avec une solution de chlorure de sodium qui a été renouvelée plusieurs fois jusqu'à ce qu'elle ne donne plus d'hémoglobine : nous avons mis en évidence un albuminoïde ferrugineux. Pour confirmer ces précédents essais, nous avons cherché à dialyser du suc hépatique ; mais, malheureusement, l'opération ayant duré trop longtemps, le produit s'est putréfié, et nous n'avons pu recommencer l'expérience. Ces recherches sont donc confirmées par celles de M. Dastre, et démontrent que le fer se trouve au moins en partie dans le foie à l'état de combinaison azotée.)

— M. Mesnager présente une note intitulée : « Déformation des métaux ; essai d'une théorie. »

— M. Pillet soumet au jugement de l'Académie un Mémoire accompagné de figures et intitulé : « Étude de la vision pour la sensation de la forme du relief, du mouvement, de la couleur. Ses conséquences pour l'art de l'ingénieur. »

— M. Challe adresse un projet destiné à éviter les abordages en mer par temps brumeux.

— M. le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le tome II des leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre, à deux variables indépendantes ; par M. E. Goursat.

— Observations de la comète périodique d'Arrest, faites à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro avec l'équatorial de 0m,25. Note de M. Cruls.

— Remarques sur la Communication précédente, par M. Janssen.

— Sur le développement des fonctions analytiques pour des valeurs réelles des variables. Note de M. Painlevé.

— Sur les systèmes d'équations aux dérivées partielles, analogues aux systèmes d'équations du premier ordre. Note de M. Beudon.

— Sur les relations entre les éléments infinitésimaux de deux figures homographiques ou corrélatives. Note de M. Demoulin.

— Sur les surfaces applicables sur une surface de révolution. Note de M. Pellet.

— Sur la méthode monographique la plus générale résultant de la position relative de deux plans superposés. Note de M. Maurice d'Ocagne.

— Sur les déformations permanentes et la rupture des métaux. Note de M. Faurie.

— Étude expérimentale de l'éclat des projecteurs de lumière. Note de MM. Blondet et Rey.

— Étude de quelques radiations pour la spectroscopie interférentielle. Note de MM. Pérot et Fabry.

— Sur la mesure des hautes températures par la méthode interférentielle. Note de M. D. Berthelot.

La méthode est basée sur ce fait : « Si l'on diminue d'une même fraction la densité d'un gaz, d'une part par élévation de température, d'autre part par diminution de pression, l'indice de réfraction prend la même valeur dans les deux cas.

— Sur la composition de l'air en divers lieux et la densité des gaz. Note de M. Leduc.

Il résulte de cette note que la saison, l'altitude, le voisinage de la mer et peut-être aussi la latitude influent sur la composition de l'air. En même temps, pour arriver à des résultats exacts, l'auteur propose de choisir comme terme de comparaison des densités des gaz celle de l'oxygène.

— Nouvelles recherches relatives à l'influence des rayons X sur la distance explosive de l'étincelle électrique. Note de M. Guggenheimer.

— Sur le résonateur de Hertz Note de M. Turpain.

— Sur la décomposition de l'hyposulfite et du sulfite de strontium par la chaleur et la production du sulfure stroncique phosphorescent. Note de M. Mourelo.

Dans la décomposition de l'hyposulfite par la chaleur, il s'agit de régulariser l'action de la température de manière à obtenir la décomposition complète, conformément à la théorie, et par conséquent à l'équation :

$$4S^2O^2Sr = SSr + 4S + 3\,(SO^4Sr).$$

Il en est de même du sulfite. Il faut limiter l'action de la chaleur de manière que la réaction suivante soit réalisée :

$$4SO^3Sr = 3(SO^4Sr) + SSr.$$

— Contribution à l'étude de l'oxydase des raisins. Son utilité dans la vinification. Note de MM. Bouffard et Semichon.

D'après cette note, l'oxydate des raisins est à la fois un ennemi et un auxiliaire de la vinification, dont on peut utiliser ou empêcher les effets. Il suffit pour cela de soumettre le moût à l'aération, puis, quand le vin est décoloré, l'additionner de bisulfite de potasse pour empêcher l'action subséquente de l'oxydation, enfin de laisser fermenter. Pour rendre à ces vins leur couleur, il faut leur ajouter du bisulfite (2 à 5 grammes par hectolitre).

— Acide phyllocyanique et phyllocyanates. Note de M. Guillemare.

Cette note, qui n'est qu'un extrait d'un Mémoire, sans doute, ne nous donne aucune indication nouvelle. Les recherches qui y sont consignées ne nous disent pas si le produit obtenu est pur. Aucune constante physique n'est donnée. Attendons la suite que nous promet l'auteur.

— De l'action destructive d'un sérum sanguin sur les globules rouges d'une autre espèce animale ; Immunisation contre cette action. Note de MM. Camus et Gley.

Ces recherches sur l'action destructive d'un sérum sanguin sur les globules rouges se rapportent au sérum du sang d'anguilles. Ce dernier jouirait d'une propriété globulicide sans égale. Les auteurs pen-

sent que cette action est due, non à la constitution physique seule du sang d'anguilles, mais à une toxine (?)

— La tyrosine, vaccin chimique du venin de vipère. Note de M. Physalix.

Cette note paraît en contradiction avec les faits jusqu'à présent connus, puisque la tyrosine passe dans l'organisme sans être attaquée. On se demande comment ce produit produit l'immunisation. C'est, en tout cas, un fait remarquable qu'il convient de contrôler rigoureusement.

— La névralgie de l'encéphale chez les Poissons. Note de M. Catois.

— Sur les limites morphologiques des anneaux du tégument et sur la situation des membranes articulaires chez les Hyménoptères arrivés à l'état d'imago. Note de M. Ch. Janet.

— Sur la faune des eaux douces des îles Canaries. Note de M. J. Richard.

— Sur l'aire de dispersion de la faune malacologique des grands fonds de l'Océan Atlantique boréal. Note de M. Lucard.

— Sur la germination estivale des spores de la truffe et la production des teleutospores. Note de M. A. de Gramont de Lesparre.

— Sur l'âge de graviers quaternaires de Villefranche (Rhône). Note de M. Gaillard.

— Sur un procédé de détermination des corps étrangers par la radiographie. Note de M. Morize.

Séance du 7 février. — M. Le Président annonce la mort de M. Gauthier-Villars et propose de consigner au procès-verbal de la séance l'expression des regrets que cause à l'Assemblée la perte de ce collaborateur dévoué qui a rendu à la science tant de signalés services. MM. Darboux et Bertrand, secrétaire perpétuel, rappellent les titres de M. Gauthier-Villars à la reconnaissance du monde savant.

— Mécanisme histologique de la circulation ; réunion immédiate synaptique. Note de M. Ranvier.

— M. J. de Shokalsky, lieutenant-colonel de la marine impériale russe, adresse, par l'entremise de M. Vénukoff, des cartes de l'Océan boréal depuis les côtes de Laponie jusqu'à l'embouchure de l'Yenissei, et une brochure intitulée : « Recherches de la route maritime de Sibérie ».

— Sur le développement des fonctions réelles non analytiques. Note de M. Painlevé.

— Transparence du bismuth dans un champ magnétique. Note de M. Buisson.

— Des cycles de torsion magnétique et de la torsion résiduelle du fer doux. Note de M. Moreau.

— Sur un mode de comparaison des courbes de torsion. Note de M. Bouasse.

— Transformation des rayons X par transmission. Note de M. Sagnac.

— Influence de la diffusion des éléments du révélateur dans le développement photographique. Note de M. Colson.

— Sur les points de fusion de l'or et de l'argent. Note de M. D. Berthelot.

La méthode interférentielle a permis d'établir qu'il existait une différence de 102° entre le point de fusion de l'or et celui de l'argent. Le premier fond à 1064° et le second à 962.

— Détermination de la densité du gaz sur de très petits volumes. Note de M. Schlœsing fils.

Dans cette note, l'auteur donne la densité d'un certain nombre de gaz déterminée par la méthode qu'il a récemment indiquée (C. R. 17 janvier 1898).

— Sur la corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique. Note de M. Bach.

En admettant que, dans l'électrolyse, l'acide carbonique soit réduit par l'hydrogène mis en liberté, l'électrolyse et la photolyse de cet acide suivent exactement la même marche. Il y a complète identité entre ces deux phénomènes, soit que la radiation solaire agisse exactement comme l'électricité, soit qu'elle se transforme en électricité.

— Sur les uréthanes aromatiques de la conicine, Note de MM. Cazeneuve et Moreau.

En chauffant à l'ébullition, pendant une heure, un mélange de 2 molécules de conicine et 1 molécule d'éther carbonique, on obtient des uréthanes. Ces dérivés sont liquides, incristallisables, d'une viscosité croissant avec le poids moléculaire, stables, distillant presque sans altération. Tous ces corps sont saponifiables par la potasse alcoolique à 150° et décomposables par l'acide sulfurique avec dégagement d'acide carbonique.

L'uréthane phénylique distille à 325° ; elle est dextiogyre $[\alpha]_D = + 3°,66$ en solution alcoolique.

L'uréthane gaiacolique distille à 277°.

— Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine. Note de M. Simon.

En chauffant pendant quelques instants une solution de phénylhydrazine avec quelques gouttes de triméthylamine aqueuse, on obtient, après addition de quelques gouttes de nitroprussiate de soude en solution, puis quelques gouttes de potasse en solution concentrée, une coloration *bleu franc*, parfois verdâtre s'il y a un excès de nitroprussiate. Cette coloration fonce considérablement par addition de potasse.

Cette réaction paraît appartenir exclusivement aux dérivés de la phénylydrazine substitués dans le noyau aromatique.

— De l'influence de la fréquence des mouvements et du poids soulevé sur la puissance maximum du muscle en régime régulier. Note de MM. Broca et Richet.

— Du développement de la fibrille conjonctive. Note de M. Zachariadès.

— Sur la constitution des cannels. Note de M. Renault.

— Sur le polymorphisme de la fluorine. Note de M. Wallerant.

— M. Darget adresse une réclamation de priorité au sujet d'épreuves photographiques obtenues sans lumière.

— M. René de Saussure adresse une note : « Sur le mouvement le plus général des fluides ».

— M. Zenger adresse une note intitulée : « Observations météorologiques du mois de novembre 1897 ; les minima de pression atmosphérique ».

— M. Callandreau annonce que le météore lumineux signalé dans la séance du 17 janvier, doit être attribué à un bolide.

Commission chargée de l'examen des questions concernant les effets et la propagation de la tuberculose ; les six membres de la section de Médecine et de Chirurgie, les deux Secrétaires perpétuels, MM. Brouardel, de Freycinet, de Jonquières, Chauveau, Duclaux et Arm. Gautier.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 janvier 1898

M. le secrétaire donne connaissance d'une lettre de M. F.-A. Bernhart, faisant suite à celles du 26 et 27 novembre 1897, qui concerne le brevet de gaufrage de M. Robert Deissler, de Troptow-Berlin, dont il a été question dans la séance du 8 décembre dernier. A ce sujet, le comité se rallie à l'avis que le brevet R. Deissler, du 23 juin 1894, repose sur l'emploi d'une gravure particulière pour communiquer au coton, par gaufrage, l'aspect de la soie. Cette gravure se compose de hachures très fines de directions variables et serrées de façon que leur nombre soit de 5 à 20 par millimètre. Le comité ne croit pas qu'antérieurement au brevet des gravures aussi fines aient été employées dans l'industrie, cependant il n'a pas été en mesure de le vérifier.

Il demeure certain, toutefois, que les effets chatoyants obtenus depuis fort longtemps sur une machine à gaufrer au moyen de rouleaux portant des filets fins de profondeur et d'écartement courants ne sauraient être revendiqués par M. Deissler. Par contre, pour faire tomber le brevet, il faudrait établir que les gravures extraordinairement fines dans le genre de celles dont il a été question ont été appliquées antérieurement au gaufrage des tissus. Des renseignements complémentaires sur cette question ne pourraient se trouver qu'en Angleterre.

MM. Bloch et Zeidler présentent une note additionnelle au procédé d'enlevage blanc et rouge de paranitraniline pour indigo (séance du 17 novembre 1897) qui sera jointe au premier travail, renvoyé à l'examen de M. Grandmougin.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une communication de M. J. Brandt sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques sur la fibre. Les dérivés orthoazoïques des phénols sont les seuls qui possèdent une solidité suffisante au savon ; l'emploi de phénols, pouvant remplacer le β-naphtol, se trouve donc limité aux dérivés phénoliques ayant la position para occupée, ce qui force la liaison azoïque à se placer en ortho vis-à-vis de l'hydroxyle. Toutefois, en imprimant sur tissu, préparé en β-naphtol, une faible quantité d'α-naphtolate de soude, après passage au bain de diazo d'α-naphtylamine, la nuance est considérablement plus foncée, et l'on obtient sur cramoisi des conversions puce très réussies.

La dioxynaphtaline 2 : 7 plaquée sur tissu en solution alcaline, additionnée de glucose pour empêcher son oxydation, donne, avec les bases généralement employées pour le β-naphtol, des colorants tirant au brun, qui résistent parfaitement au savonnage ; il semblerait donc qu'il y ait formation de dérivés diazoïques. Les couleurs obtenues avec la paraoxyquinoléine plaquée en solution alcaline sur tissus se développent très bien sans addition d'acétate de soude au bain de diazo ; l'auteur attribue ce fait à la basicité du groupe quinoléique. Les résultats obtenus avec le paracrésylol sont intéressants, car les nuances qu'il donne varient du jaune au mode, mais présentent le grand inconvénient de donner lieu à une sublimation jaune et de teindre par ce fait les papiers d'emballage. — Le comité remercie M. J. Brand de sa communication et en demande l'impression au Bulletin.

M. Henri Silbermann demande à concourir à un prix pour son ouvrage *Die Seide*, dont il présente le premier volume. — Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

MM. Nœlting et Freyss ont examiné les plis cachetés n°s 487, 488, 489 et 490 et proposent, en raison de son importance, la publication au Bulletin du pli n° 488 : « Réaction du sulfure de carbone sur la diméthylaniline », étudié par M. J. Weinmann (séance du 13 octobre 1897). — Approuvé.

M. Grandmougin soumet son rapport sur le pli cacheté de M. Brandenberger et les communications de MM. Bloch et Zeidler, les deux relatifs à l'article enlevage rouge paranitraniline et blanc sur bleu cuvé, et propose l'impression de ces travaux, suivis du rapport. Le comité approuve ces conclusions, mais prie MM. Bloch et Zeidler de condenser à cet effet leurs différentes notes en un seul travail suivi, et décide que ces différentes lettres seront renvoyées à leurs auteurs.

Etude de quelques nouveaux dérivés de la phénylhydrazine.

Par **MM. H. Rupe** et **H. Labhardt**.

I. — En faisant réagir sur la phénylsémicarbazide une molécule d'éther chlorocarbonique, on obtient un composé qui possède, d'après l'analyse, la constitution suivante (formule de gauche).

$$\begin{array}{l} AzH - CO - AzH^3 \\ | \\ Az - COOC^2Az^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Si l'on traite ce corps par un alcali, caustique ou carbonaté, il se forme une dioxytriazolo (formule de droite).

$$\begin{array}{l} AzH - CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\; AzH \\ Az \;-\; CO \diagup \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Ce produit paraît être identique avec la phénylurazole de Pinner (*Berliner Berichte* XX, 3372).

II. — Un composé de constitution (formule de gauche).

$$\begin{array}{l} AzH - COOC^2H^5 \\ | \\ Az - COOC^2H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

éther de l'acide α-β-phénylhydrazinedicarbonique se forme par la réaction de l'éther chlorocarbonique sur l'éther de l'acide β-phénylhydrazinecarbonique; point de fusion : 20-30°. Nous nous réservons l'étude des propriétés et réactions de ce corps.

$$\begin{array}{l} AzH - CO - CH^3 \\ | \\ Az - CO - Az\,(C^6H^5)^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

III. — Le chlorure de l'acide diphénylcarbamique Cl-CO-Az $(C^6H^5)^2$ donne, avec l'acétylphénylhydrazine, un dérivé de la constitution suivante (formule de droite).

Sur quelques réactions des dérivés nitrés de l'alizarine et leur application à l'impression.

Par **M. Jules Brandt** (1).

Il existe, dans le commerce, trois dérivés nitrés de l'alizarine ou des purpurines. Ce sont :

1° La β nitroalizarine ou orangé d'alizarine A, découverte par Strobel, puis étudiée surtout par MM. Rosenstiehl et Caro; 2° L'α-nitroalizarine. découverte par Perkin qui serait, d'après O. N. Witt (2), le brun d'alizarine de la Badische Anilin und Soda Fabrik; 3° La β-nitroflavopurpurine, mise dans le commerce par les Farbwerke de Hoeschst sous le nom d'orangé d'alizarine G (3).

Les propriétés et l'application de la β-nitroalizarine sont connues. Ici même (4), M. Stamm a décrit les couleurs vapeurs dérivées de ce produit. La β-nitroflavopurpurine donne des résultats fort analogues à l'orangé d'alizarine ordinaire, seulement les nuances obtenues sont plus jaunes. L'α-nitroalizarine, par contre, paraît avoir été moins étudiée au point de vue de son application à l'impression. Par teinture sur mordant d'alumine, elle donne des nuances orangées plus brunes que celles obtenues avec son isomère. Ces nuances sont fort vives et supportent bien un savonnage assez énergique. Il est bon d'ajouter au bain de teinture un sel de calcium. On a ainsi préparé un échantillon n° 1 de la nuance obtenue par teinture sur mordant d'alumine rongé à l'acide citrique.

On a employé 100 grammes d'α-nitroalizarine et 1 gramme d'acétate de calcium par kilo de tissu.

Teinte sur mordant de chrome, l'α-nitroalizarine donne des nuances fraise analogues à celles obtenues avec les purpurines. On a eu un échantillon n° 2.

Les couleurs vapeurs dérivées de l'α-nitroalizarine, soit au mordant d'alumine, soit au mordant de chrome, donnent des nuances plus ternes qu'en teinture. Il s'opère probablement pendant le vaporisage une légère réduction qui suffit pour ternir la nuance.

D'ailleurs, les couleurs vapeur dérivées de l'orangé d'alizarine ordinaire sont sujettes au même inconvénient, que l'on peut atténuer en ajoutant à la couleur un oxydant, par exemple un chlorate.

D'autre part c'est précisément cette propriété de pouvoir se réduire en donnant des corps différents du produit initial qui peut donner aux nitroalizarines un intérêt particulier, et qui fait l'objet principal de cette note.

La β-nitroalizarine se transforme, par réduction, en β-amidoalizarine qui forme la partie principale du marron d'alizarine du commerce. C'est probablement une trace de ce marron qui se forme pendant le vaporisage d'une couleur à l'orangé d'alizarine et qui en ternit si souvent la nuance.

Cette réduction peut s'opérer sur le tissu même. Il suffit, à cet effet, d'imprimer, sur du tissu teint en orangé d'alizarine, un réducteur, du sel d'étain, par exemple, et vaporiser pendant trois minutes pour obtenir une conversion brune sur orangé.

Pour obtenir un bon résultat, il faut prendre environ 100 grammes de sel d'étain par litre. Pour empêcher l'attaque du tissu, on pourrait remplacer une partie du sel d'étain par de l'acétate stanneux, ou bien neutraliser la couleur avec de l'acétate de soude. On a eu ainsi un échantillon n° 3.

On a teint du mordant d'alumine rongé à l'acide citrique en orangé d'alizarine, puis on a imprimé, par dessus la conversion, à raison de 100 grammes de sel d'étain par litre d'épaississant, passé trois minutes en vapeur, dégommé en craie, lavé et savonné à 50°.

Les nuances obtenues par teinture sur mordant de chrome se convertissent d'une façon analogue, mais ne présentent guère d'intérêt, de même que les conversions sur couleurs vapeur.

La β-nitroflavopurpurine donne des résultats en tous points semblables. Par contre, l'α-nitroalizarine donne des résultats tout différents et fort curieux sur mordant d'alumine et sur mordant de chrome. Par réduction, elle se transforme en α-amidoalizarine qui est le grenat d'alizarine R. mis dans le commerce par les Farbwerke de Hœchst, et, sous le nom d'alizarine Cardinal, par les Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer, à Elberfeld. Cette transformation peut aussi s'opérer sur le tissu. On a ainsi un échantillon n° 4.

On a simplement imprimé sur l'échantillon n° 1, une bande en conversion au sel d'étain, passé trois minutes en vapeur, dégommé en craie, lavé et savonné à 50°.

On peut varier cette fabrication de différentes manières, soit en teignant du mordant imprimé en α-nitroalizarine et convertissant ensuite en grenat par le sel d'étain, soit en nuançant avec d'autres matières colorantes tirant sur mordant d'alumine. Sur mordant de chrome on obtient une conversion violette sur fraise.

---

(1) *Bulletin S. Ind.*, Mulhouse, septembre, octobre, novembre. — (2) *Schutz und Julius. Tabellarische Uebersicht, 3te Auflage*, page 152 (remarque 2). — (3) *Ibid.*, page 156, n° 400. — (4) *Bulletin de Mulhouse*, janvier 1877, page 22.

On a imprimé sur l'échantillon n° 2 un fondu en diagonale avec la conversion en sel d'étain. Puis on a opéré comme avant, et l'on a eu un échantillon n° 5.

Les conversions sur couleurs vapeur sont moins intéressantes. On obtient des résultats analogues, mais des nuances plus ternes.

Sur la séparation des nitrotoluènes.

Par M. G.-A. Schan.

La nitrotoluène ordinaire contenant de 60 à 67 % d'orthonitrotoluène et 40 à 33 % de paranitrotoluène est soumis au fractionnement dans un appareil en fonte consistant en une chaudière, une colonne à plateaux (qui peut être en tôle de fer ou de cuivre dans une enveloppe de fonte, un serpentin et des récepteurs fermés. On fait le vide dans cet appareil, puis on chauffe.

Le chauffage se fait indirectement, soit par la vapeur surchauffée, soit par circulation d'un liquide convenable (huile minérale, neutraline. etc.).

La première opération fournit, outre le nitro rectifié, enrichi en orthonitrotoluène, un résidu riche en paranitrotoluène, qui peut être réduit pour avoir une toluidine riche en para, ou bien rectifiée à la vapeur et abandonné à la cristallisation pour en séparer le paranitrotoluène. La seconde et la troisième séparations peuvent encore fournir des talons assez riches en paranitrotoluènes pour cristalliser à la température ordinaire. Les têtes de distillation sont de plus en plus riches en orthonitrotoluène et atteignent, après un nombre suffisant de rectifications, une pureté presque parfaite.

Sur les enlevages colorés (par teinture) obtenus sur mordant de tannin rongé à l'alumiminate de soude.

Par M Aug. Romann.

(*Bulletin S. Ind. Mulh.*, décembre 1897).

On peut produire, sur tannin, des enlevages de différentes couleurs, en opérant de la manière suivante :

Foularder le tissu en mordant tannin 10 à 20 grammes par litre, suivant la nuance du fonds que l'on veut obtenir. Passer en émétique, laver, sécher et imprimer une couleur à l'aluminate de soude. Passer en vapeur en appareil Mather et Platt, 3 minutes à 80° C. Dégommer au sel ammoniac, laver et teindre.

1° Teindre à 40° C. en couleurs d'aniline, par exemple en bleu méthylène, violet d'aniline, auramine, safranine, vert méthylène, etc. ; après teinture, donner une eau bouillante ou un passage en son, si le blanc n'est pas parfait ; 2° teindre le mordant d'alumine en alizarine (rouge, jaune, orange), graine de Perse, quercitron ou en toutes autres matières colorantes tirant sur alumine.

Après cette dernière teinture, savonner légèrement. Pour certaines nuances, il est préférable de préparer le tissu en bain blanc (sulforicinate additionné d'acide citrique), vaporiser, laver et savonner.

Puce azoïque pour fonds enluminés par enlevage.

Par M. P. Dosne.

(*Bulletin Soc. Ind. Mulh.*, décembre 1897).

Quand on se sert des matières azoïques insolubles développées sur la fibre préparée en β-naphtol, il est fort difficile d'obtenir un puce égal et foncé. La paranitraniline égalise parfaitement bien au développement, mais ne peut donner qu'un havane par virage avec les sels de cuivre alcalins.

La tolidine et la benzidine égalisent mal et se rongent imparfaitement.

Par contre, si au β-naphtol alcalin on ajoute de l'amidonaphtol (la marque BD de Cassella, par exemple), on obtient un excellent puce qui égalise très bien, en se développant en paranitraniline, et faisant suivre le développement d'un virage cuivrique. La nuance ainsi obtenue se ronge également bien avec les azorongeants. Voici les recettes qui me servent à la fabrication de cet article.

Préparer le tissu avec :

β-napthol	350 gr.	Soude caustique.	1,750 kil.
Amidonaptol BD de Cassella .	150 »	Eau	12,500 »

Développer en diazo de la paranitraniline à le manière ordinaire, puis virer au bouillon avec :

500 gr, chlorure de cuivre à 40° . . . . . . 600 gr. soude caustique à 40° . . . . 250 gr. acide tartrique. . . . . 200 gr. glycérine.	1 partie avec 10 parties d'eau.

Quant aux rongeants, je me sers de l'azorongeant blanc fabriqué par les Farbwerke Hoechst, d'après les données de M. H. Schmid, auquel j'ajoute :

Pour le rose, de la rhodamine. . . . . » le jaune, de l'auramine . . . . » le vert, du vert brillant. . . . . » le gris, du gris méthylène . . . . » le bleu, du bleu Victoria	40 gr. + 60 gr. tannin sur 1 litre d'azorongeant blanc de Hœchst, épaissi avec 30 gr. amidon blanc et 30 gr. amidon grillé par litre.

le tout pouvant être imprimé avec du noir d'aniline, d'autant plus qu'une oxydation énergique est indispensable pour les faire agir.

Dans la préparation du tissu, on peut ajouter des sels d'antimoine ; ils ne nuisent pas au résultat final.

Rapport sur la communication précédente.

Par **M. Henri Schmid.**

Les amidonaphtols BD et 3B de Cassella, copulés avec la paranitraniline diazotée, produisent une couleur noire qui est employée en impression. Ainsi, on réalise des dessins noirs sur fond rouge en imprimant sur préparé en β-naphtol une couleur à l'amidonaphtol, et en développant en bain de chlorure de diazonitrobenzol.

M. Dosne a eu l'idée d'appliquer ce fait à la teinture en *puce uni*, en préparant le tissu en un mélange de β-naphtol et d'amidonaphtol, ce dernier en dose convenablement réduite pour engendrer du puce par mélange du noir au rouge, et en passant en nitraniline diazotée ; en outre, il a fait l'observation intéressante que ce puce complexe est rongé par voie directe moyennant l'azorongeant de Meister, Lucius et Brüning, en suivant le mode opératoire employé pour l'enlevage sur rouge paranitraniline. Les données de M. Dosne sont exactes ; on obtient de la manière indiquée des tons bruns moyens qu'on peut foncer par cuivrage subséquent ; on arrive à un enlevage blanc satisfaisant en imprimant l'azorongeant, en étendant, une nuit, à 35°-40° et en passant par le petit Mather-Platt. Pour l'enluminage polychrome, M. Dosne ajoute des couleurs d'aniline et du tannin au blanc à l'azorongeant ; il serait peut-être préférable de se servir de la graine pour le jaune, de la phénocyanine pour le bleu et d'un mélange des deux pour le vert, qu'on ajouterait à l'azorongeant.

L'article de M. Dosne constitue donc le premier puce azoïque enluminé par enlevage direct, et il offre, sous ce rapport, un intérêt indéniable.

Sur un puce azoïque, pour fond, par conversion du rouge de paranitraniline au moyen du noir d'aniline, et permettant l'enlevage rouge associé à d'autres enlevages à l'azorongeant.

Par **M. Henri Schmid.**

(*Bulletin S. Ind. Mulhouse*, décembre 1897).

Les puces, par diazotation, employés jusqu'à présent et enluminés par voie de réserve, sont encore loin de nous satisfaire complètement. Ceux, entre eux, engendrés par un mélange de β et d'α-naphtol, ne jouissent pas de toute la régularité et solidité voulues ; il en est de même pour les puces faits sur β-naphtol seul, avec un mélange de benzidine (ou tolidine) et de naphtylamine, qui sont moins solides que le bordeaux à la naphtylamine et plus chers que celui-ci.

Dans ces conditions, il n'est peut-être pas sans intérêt de mentionner encore un moyen simple pour donner naissance à un puce plus solide que tous ceux énumérés ci-dessus. On part du rouge de paranitraniline terminé qu'on foularde en noir d'aniline vapeur au prussiate, coupé convenablement, et on passe par le petit Mather-Platt ; on obtient ainsi des nuances puce, bistre, brun, etc., très corsées, vives et intenses qui, provenant d'une superposition ou d'un mélange de la plus solide des couleurs azoïques insolubles et de noir d'aniline, offrent toutes les garanties d'une grande résistance. Ce qui augmente encore la valeur de ce nouveau puce, c'est qu'il se laisse également enluminer par enlevage direct. A cet effet, on n'a qu'à imprimer sur le rouge paranitraniline, plaqué en noir vapeur ou prussiate le blanc et les autres couleurs composées avec l'azorongeant, et à passer par le petit Mather-Platt ; le caractère réducteur de l'azorongeant est assez énergique pour permettre de réserver le noir d'aniline tout en détruisant le rouge para ; on obtient du blanc qu'il est facile de débarrasser des dernières traces de bleu de Prusse resté comme résidu de noir vapeur. Le fond mixte lui-même apporte, du reste, un élément ultérieur d'enluminage : le *rouge* ; en effet, en imprimant à côté du blanc une couleur à l'acétate de soude, on aura un effet à trois couleurs : *blanc et rouge sur fond puce.* Le bleu pourra s'obtenir comme celui sur rouge para, à l'aide de la phénocyanine, etc.

Ce nouveau puce, relativement bon marché, bon teint et facile à enluminer, pourra certainement trouver un emploi utile dans l'industrie des toiles peintes.

Le tissu est préparé de la manière ordinaire en 25 grammes de β-napatol R par litre, séché et teint avec 14 grammes de paranitraniline par litre, ensuite lavé et savonné. Après le séchage, on foularde en bain coupé de noir d'aniline vapeur au prussiate, on sèche dans la hot-flue et on imprime les couleurs enlevages. Ensuite on vaporise 10 minutes sans pression, on passe en acide muriatique dilué et tiède et on finit par savonner pour enlever des traces de bleu de Prusse qui peuvent s'être formées. Il importe d'insister sur le traitement acide pour bien débarrasser le blanc de l'étain qui s'y est fixé, afin que plus tard les émanations sulfhydriques ne puissent plus affecter le blanc en le jaunissant.

BAIN DE NOIR D'ANILINE

Sel d'aniline	2k,800	Chlorate de soude	1k,000
Huile d'aniline	0k,200	Eau	12l,000
Eau	12l,500	Prussiate jaune	1k,800
Adragante $\frac{60 \text{ gr.}}{1 \text{ lit.}}$	2k,500	Eau	16l,000

Mélanger avant l'emploi et mettre à 50 litres.

COULEURS D'ENLEVAGES

Blanc		*Rouge*	
Azorongeant PX Farbwerke Hœchst	10k,000	Acétate de soude cristal	3k,000
Amidon blanc en poudre fine	0k,500	Eau	7l,000
Bristish gum	0k,300	Adragante $\frac{60 \text{ gr.}}{1 \text{ lit.}}$	10k,000

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Étude sur la teinture et l'impression des tissus.

Par **MM. O. Piéquet** et **René Kœchlin** (1).

Il ne saurait être question, dans cette étude, de faire un choix parmi les myriades de colorants nouveaux. D'un autre côté, il importe d'en laisser le moins possible dans l'oubli. Pour écarter tout soupçon de partialité, nous les classerons par ordre alphabétique, nous limitant à ceux qui sont plus spécialement employables en impression.

BLEUS

Bleu acétine.
— alcalin.
— d'alizarine.
— d'anthracène.
— de Bâle.
— diamine.
— d'éthylène.
— Gatlamine.
— indamine.
— indazine.
— indigo artificiel.
— méthylène.
— paraphénylène-diamine.
— phénocyanine.
— Victoria.

BRUNS

Brun d'anthracène.
— diamine.
— Bismarck.
— thiocatéchine.

JAUNES

Jaune d'alizarine.
— auramine.
— chloramine.
— chrysoïdine.
— diamine.

NOIRS

Cachou de Laval.
Noir d'alizarine.
— d'aniline.
— diamine.

NOIRS

Noir naphtal (laine).
— Vidal.

ORANGÉS

Orangé d'alizarine.
— pour coton.
— diamine.
— d'α et de β-naphtol.
— au tannin.

ROUGES

Alizarine.
Ecarlate diamine.
Erica.
Fuchsine.
Paranitraniline.
Ponceau et croccïnes.
Rhodamine.
Safranine.

VERTS

Vert acide.
— d'alizarine.
— d'anthracène.
— malachite.
Céruléine.
Vert méthylène.
— naphtol.

VIOLETS

Violet méthyle.
— diamine.
— méthylène.
— gallocyanine.

La teinture s'associe à l'impression dans les genres *réserve* ou *enlevage*, ainsi que dans ceux qui dérivent du noir d'aniline.

Pour la préparation des couleurs, on a cherché à substituer à la gomme Sénégal, dont le prix a considérablement augmenté depuis une vingtaine d'années, un grand nombre de succédanés au nombre desquels on peut citer la *British Gum*, fécule de manioc grillée, la tragantine, la gomme d'Alsace, etc., qui rendent des services importants. Néanmoins, le fabricant regrette toujours l'époque où l'on pouvait, sans avoir à compter de trop près, se servir de gomme naturelle, qui, pour les articles délicats, est l'épaississant le plus parfait. Il est bon toutefois de faire remarquer que, même aux prix anciens, l'emploi des gommes Sénégal et arabique devrait être restreint, à cause de la baisse des prix de façon.

L'impression des couleurs métalliques, bronzes et ors divers, poudre d'aluminium teintée au moyen de couleurs d'aniline, a fait, grâce à des tours de mains nouveaux, d'assez notables progrès, soit en impression ordinaire, rayures ou sujets détachés, soit en combinaison avec une modification de la fibre par un mercerisage localisé. Les résultats obtenus récemment sont des plus intéressants. Le mercerisage lui-même, c'est-à-dire le changement d'aspect produit par l'action de la soude caustique concentrée sur le coton en fils ou en tissus, vient d'entrer dans une phase nouvelle.

(1) *Bulletin Société Industrielle de Rouen*, octobre 1897.

John Mercer avait étudié cette action déjà signalée par Persoz en 1846 (1). Le coton subit un retrait qui diminue la largeur du tissu dans la proportion de 3 à 2 et le rend apte à acquérir dans un bain de teinture une nuance notablement plus intense que le coton non traité.

Le mercerisage n'avait guère eu d'applications pratiques, si ce n'est comme mode de fixage de certains mordants métalliques.

L'année dernière, ces études ont été reprises, et on constata que le séchage sous tension des fils et tissus mercerisés donnait au coton une apparence soyeuse et une plus grande aptitude à se charger de matière colorante.

L'opération se réduit à un passage en soude caustique et à un séchage sous tension, puis à un lavage.

Les couleurs directes, si répandues aujourd'hui, permettent d'allier sans inconvénient le mercerisage à la teinture, et les applications du procédé de Mercer ainsi modifié tendent à devenir de jour en jour plus nombreuses.

Une autre propriété de la cellulose mercerisée vient de recevoir une application toute particulière : c'est sa solubilité dans le sulfure de carbone. La solution ainsi obtenue, épaissie au kaolin, est imprimée au rouleau et fixée par le vaporisage d'une facon tout à fait indélébile ; on peut opérer sur tissu écru ; l'impression mate ainsi obtenue résiste au blanchiment. On peut produire par ce moyen des effets de *damassé* et toute une série de contrastes de tissus. remarquables surtout dans les tissus légers.

Les apprêts à base de nitrocellulose ont fait aussi l'objet de nombreux brevets. Le coton-poudre, base de la soie artificielle, est dissous dans des véhicules divers : alcool éthéré, acétate d'amyle, acétone. Mélangé de camphre, d'huiles solubles à l'alcool, comme l'huile de ricin, et de matières plastiques variées, on en forme des enduits imperméables, et brillants permettant de donner aux tissus l'aspect et la qualité du cuir.

La nitrocellulose doit autant que possible être dinitrée pour diminuer sa combustibilité et faire disparaître sa propriété explosible.

Nous étudierons, dans les trois divisions qui suivent ;

1° Les modifications survenues dans les procédés de blanchiment du coton.

2° L'étude des principales couleurs azoïques développées sur la fibre :

3° Les procédés nouveaux d'enluminage des fonds teints ou imprimés en noir d'aniline uni.

Blanchiment du coton

Le blanchiment du coton est entré depuis une dizaine d'années dans une phase d'évolution, après une longue période de stabilité que lui avaient donnée les remarquables travaux entrepris vers 1837 par Edouard Schwartz et Auguste Scheurer-Rott. Avant cette époque, le blanchiment (des tissus de coton) se faisait d'une façon très défectueuse par des bouillissages répétés en soude caustique alternant avec des expositions sur le pré et des chlorages Ces nombreuses opérations fatiguaient et souvent même altéraient le tissu, tout en réalisant d'ailleurs très mal la saponification des corps gras ; d'où de nombreuses taches qui faisaient le désespoir des fabricants d'indiennes. L'industrie des toiles peintes était alors en plein développement, et le besoin se faisait vivement sentir d'une méthode rationnelle de blanchiment. La Société industrielle de Mulhouse s'était émue de cette situation, et avait provoqué des recherches sur ce sujet ; il en était résulté des travaux et des mémoires que l'on trouve dans les bulletins de 1829 à 1839.

En 1835, Ed. Schwartz, après une série d'expériences, avait conclu au rejet de la lessive de chaux comme inefficace pour la dissolution des corps gras, et même nuisible quand elle n'était pas suivie d'un passage en acide ; les lessives ultérieures se faisaient à cette époque en soude caustique. Dana, chimiste à Boston, avait contesté cette assertion en 1837, et avait prétendu que la lessive de chaux était l'agent le plus sûr contre les taches de graisse. M Auguste Scheurer-Rott, chargé de faire un rapport au sujet de cette lettre, fit des expériences qui lui permirent de trancher définitivement la question en se prononçant pour le maintien de la lessive de chaux, suivie d'un passage en acide, mais à la condition de la faire suivre d'une lessive de carbonate de potasse au lieu de la lessive de soude caustique généralement employée à cette époque. L'action des carbonates alcalins, dit-il, diffère de celle des alcalis caustiques : le carbonate de potasse donné après une lessive de chaux enlève les taches de graisse qui résistent à la soude et à la potasse caustiques. Il propose donc de commencer par une lessive de chaux pour transformer la matière grasse en savon calcaire, de la faire suivre d'un passage en acide chlorhydrique, et de donner ensuite une ou plusieurs lessives en carbonate alcalin. Les lessives répétées en carbonate n'avaient plus d'action au point de vue du dégraissage et ne servaient qu'à améliorer la qualité du blanc.

C'est donc à Scheurer-Rott que revient le mérite d'avoir fait la théorie du blanchiment au sel de soude en lui donnant comme base la lessive de chaux. De 1837 date donc un système rationnel de blanchiment qui se généralisa rapidement et fit sortir les blanchisseurs et les fabricants d'indiennes des difficultés avec lesquelles ils s'étaient trouvés aux prises jusqu'alors.

Vers 1840, l'emploi de la colophane additionnée à la lessive de sel de soude pour former un savon de résine vint ajouter un nouveau perfectionnement à la méthode, mais sans la modifier. Plus tard, la préoccupation d'abréger la durée du lessivage en soude conduisit à l'introduction du blanchiment sous pression, et, avec lui, parurent de nouveaux appareils différant entre eux par leurs dispositions mécaniques ; mais jusque vers 1887 aucune modification ne s'est produite dans la partie chimique du blanchiment.

C'est vers cette époque que commencèrent des tentatives, non pour perfectionner cette méthode de blanchiment qui, par ses résultats, répondait toujours à tous les besoins de l'industrie, mais pour en

(1) Persoz. — *Traité de l'impression des tissus*, tome I, page 310.

abréger encore la durée et en simplifier les opérations. Cette prétention était assez naturelle, car de grandes simplifications s'étaient produites peu à peu dans les procédés d'impresion des tissus ; les articles garancés avec leurs opérations multiples avaient fait place aux genres vapeur d'une fabrication plus rapide. La teinture ayant perdu de son importance, les imperfections du blanc devenaient moins sensibles et moins redoutables ; mais surtout la longueur des opérations de blanchiment devenait gênante et leur durée n'était plus en harmonie avec celle de l'impression et des finissages.

Déjà en 1883 une tentative remarquable avait été faite par M. Horace Kœchlin pour créer un système de blanchiment rapide au large. Après avoir passé le tissu en acide sulfurique faible bouillant, M. H. Kœchlin le foulardait en soude caustique et colophane avec addition de bisulfite, et vaporisait deux heures dans l'appareil à vaporisage continu de Mather-Platt. Le tissu sortait du vaporisage avec une forte coloration brune qui disparaissait au lavage. Ce blanchiment ne demandait que quelques heures, mais la concentration de la liqueur alcaline qu'on y employait le rendait dispendieux. Bien qu'il n'ait pas reçu la sanction de la pratique, il n'en constitue pas moins une conception hardie et très originale.

C'est de 1886 que date le système de blanchiment rapide qui a été introduit le premier dans la pratique industrielle. Il a été étudié au point de vue chimique par M. Horace Kœchlin et réalisé mécaniquement par la maison Mather-Platt dont il porte le nom. On sait que l'appareil de lessivage Mather-Platt consiste en une chaudière cylindrique placée horizontalement et dans laquelle on fait entrer sur des rails deux wagons chargés des tissus à blanchir. Une petite pompe aspire constamment la lessive du fond des wagons pour la rejeter à leur surface. Par sa disposition cet appareil assure une circulation très énergique et une très bonne distribution de la lessive ; celle-ci est employée sous un volume relativement restreint, qui permet de lui donner une concentration assez grande, avec une consommation de vapeur peu élevée. La division des pièces sur plusieurs chariots mobiles, outre l'avantage d'être très favorable à une bonne circulation, a encore celui de supprimer le décuvage et le reneuvage dans la chaudière même, et de permettre ainsi de faire plusieurs opérations en une journée.

Le procédé débute, après grillage, par un passage en acide sulfurique, suivi d'un lavage et d'une imprégnation en soude caustique dans un clapot d'où les pièces passent dans les wagons. Après 6 heures d'ébullition dans l'appareil à 3/4 d'atmosphère, l'opération est terminée ; un chlorage et un passage en acide activent le blanc comme dans les anciens procédés. On voit que les particularités de ce blanchiment sont : la suppression de la chaux et l'emploi d'une lessive unique de soude caustique d'une durée de 6 à 8 heures, remplaçant deux lessives ayant ensemble une durée de 50 à 60 heures. Il en résulte une économie sensible de temps, de main-d'œuvre et de combustible. Quant à la qualité du blanc, le succès du nouveau système prouve qu'elle suffit aux exigences actuelles de la teinture et de l'impression ; mais on ne peut pas dire que les produits du nouveau blanchiment soient supérieurs à ceux de l'ancien, qui, par ses deux lessives combinées, doit offrir plus d'élasticité et plus de garanties de régularité.

D'autres systèmes do blanchiment ont suivi celui de Matther et Platt, basés comme lui sur une lessive unique de soude caustique. L'appareil Thyss et Herzig est très répandu en Allemagne, et a été introduit récemment en France dans quelques établissements. C'est une grande chaudière cylindrique disposée verticalement comme les anciennes cuves, avec un réchauffeur tubulaire placé à l'extérieur. Après l'avoir remplie de tissus, on y fait passer, pendant 2 à 4 heures de bas en haut, un courant de vapeur, afin de chasser complètement l'air contenu dans les pièces en leur faisant subir un véritable vaporisage. On ferme ensuite l'entrée de la vapeur et on met la chaudière en communication avec le réservoir contenant la lessive, qui vient pénétrer complètement la masse de bas en haut sans qu'il reste d'air emprisonné. On met alors l'appareil en pression ; la circulation se fait au moyen d'une pompe qui prend la lessive dans le bas de la chaudière et la déverse au sommet en passant par le réchauffeur tubulaire.

L'expulsion de l'air par vaporisage, en favorisant la pénétration complète du tissu par la lessive, a surtout pour but d'empêcher que le tissu ne se trouve altéré par places pendant le lessivage, car on sait que les alcalis concentrés peuvent affaiblir le coton, mais seulement en présence de l'air.

Les pièces sortant de l'appareil sont passées en acide, lavées et chlorées. On termine par un passage en carbonate de soude faible suivi d'un lavage.

Un appareil de blanchiment rapide au large a été imaginé par MM. Bentz, Edmeston et Grether, à Manchester. Par une disposition assez ingénieuse, le tissu passe alternativement, sous pression, dans une lessive de soude concentrée et dans la vapeur. Ce lessivage se prête à une très grande production ; il peut suffire pour le blanc de vente, mais sa durée est insuffisante pour le blanc destiné à la teinture et à l'impression.

L'appareil Bentz fonctionne dans l'établissement de blanchiment et apprêts de notre collègue M. Schultz, à Darnétal.

Le blanchiment électrolytique (procédé Hermite) ne constitue pas par lui-même un procédé complet ; il s'emploie conjointement avec les modes ordinaires ou spéciaux de blanchiment. Son principe consiste dans la substitution d'un électrolyte capable d'engendrer du chlore sous l'action du courant aux chlorures décolorants habituellement employés. On se sert comme électrolyte d'une dissolution de chlorure de sodium additionnée de chlorure de magnésium dans le rapport où ces deux sels se trouvent dans les eaux de la mer, soit environ 7 du premier pour 1 du second.

Ce procédé, essayé en grand dans d'importantes mines, paraît donner une sérieuse économie, surtout depuis que l'on a reconnu qu'il était inutile d'employer des dynamos spéciales, et que les dynamos à éclairage pouvaient également convenir.

Couleurs azoïques développées sur la fibre

Les couleurs azoïques développées directement sur tissu sont employées depuis quelques années d'une manière courante et ont conquis définitivement leur place dans l'industrie de la teinture et de l'impression Ces couleurs ont pris dans la fabrication une importance assez grande pour faire diminuer d'une façon notable la consommation des alizarines, qui se trouvent remplacées par elles, en partie, dans un grand nombre de leurs emplois. Il est certain que dans beaucoup de genres, comme les dessins d'impression enluminés en robe et en meuble, l'alizarine n'a perdu aucun de ses usages, mais dans les unis, dans les fonds imprimés à une couleur et dans les fonds rongés à une ou plusieurs couleurs, les couleurs azoïques produites sur la fibre sont d'un emploi si commode qu'elles tendent à se substituer dans une large mesure aux teintures en alizarine sur mordants d'alumine, de chrome et de fer.

Ces nouvelles couleurs se distinguent par l'éclat de leurs nuances, qui sont parmi les plus vives qu'on puisse obtenir sur coton. Comme solidité, elles ne peuvent pas concourir avec les couleurs à l'alizarine, mais cependant quelques-unes sont d'une très bonne solidité.

La méthode généralement employée pour former les couleurs azoïques sur fibre consiste à appliquer la solution de l'amine diazotée sur le tissu préalablement imprégné d'une solution de β-naphtolate de soude et séché. Cette préparation alcaline de naphtol a l'inconvénient de ne pas bien se conserver sur la fibre et de brunir rapidement à l'air, ce qui oblige à imprimer ou à teindre le même jour les tissus sur lesquels elle a été foulardée. MM. Lauber et Caberti ont indiqué, en 1894, un moyen de remédier à ce défaut : ils ajoutent à la préparation une petite quantité d'une solution alcaline d'oxyde d'antimoine, et de la glycérine pour en favoriser la dissolution.

Les tissus ainsi préparés peuvent être conservés plusieurs jours sans que le naphtol brunisse à l'air. Grâce à ce perfectionnement, on a pu étendre l'emploi des couleurs azoïques produites sur fibre à la teinture des filés, qui, ne pouvant être séchés après la préparation que par une longue suspension à l'air, ne pouvaient être préparés dans le bain ordinaire de β-naphtolate de soude sans se colorer fortement dans les parties superficielles.

Le rouge à la paranitraniline, qu'on a baptisé du nom de *rouge français*, fait maintenant une concurrence sérieuse, d'une part au rouge turc pour les unis et les articles rouge enlevage sur les tissus de coton, d'autre part aux rouges substantifs comme le rouge congo, la benzo-purpurine, etc., qui avaient pris une certaine importance dans la teinture des tissus et surtout des filés et de la bonnetterie, et qui sont beaucoup plus fugaces.

Tout le monde sait que la fabrication du rouge turc est longue et délicate. Quoiqu'elle ait été notablement simplifiée et abrégée depuis vingt-cinq à trente ans par l'introduction de l'alizarine artificielle, de l'huile pour rouge et du vaporisage, elle présente encore d'assez grandes difficultés ; elle est sujette à bien des irrégularités de nuance, et à bien des accidents, comme par exemple, les taches de fer, si difficiles à éviter. Le rouge à la paranitraniline, au contraire, est d'une fabrication simple et rapide, et n'exige qu'un matériel très peu compliqué.

Les opérations se bornent à passer le tissu préparé en β-naphtolate de soude additionné de sulforicinate alcalin, dans un bain convenablement refroidi de diazonitrobenzine obtenu en diazotant entre 0 et 5° C,. un sel acide de paranitraniline et neutralisant par la craie ou l'acétate de soude. La matière colorante rouge se forme presque instantanément dans la fibre, et il n'y a plus qu'à laver ou sécher le tissu pour avoir un rouge très vif, aussi beau mais d'une nuance un peu plus jaunâtre que le rouge turc. Il est certain qu'ill n'a pas la solidité à l'air de ce dernier, qui est exceptionnelle,mais il compte cependant parmi les couleurs solides, car sa résistance peut se comparer à celle de l'indigo. On fait aussi des rouges sur β-naphtol au moyen d'autres bases que la paranitraniline. La β-naphtylamine donne un rouge d'une nuance moins jaune, peut être plus rapprochée du rouge turc comme nuance, mais moins solide que la paranitraniline. L'amido-azobenzène donne un rouge très vif et sa solution diazotée est plus stable et par conséquent d'un maniement plus commode que celle de la paranitraniline, mais il est fâcheux que la nuance obtenue soit peu solide à la lumière et au savon. La cumidine, la nitrophénétidine, donnent aussi du rouge sur β-naphtol, mais n'ont pas été employées industriellement.

Le rouge à la paranitraniline se prête assez facilement à l'article enlevage. On obtient un rougeage blanc en imprimant avant passage en bain diazoïque sur le tissu préparé en β-naphtol un réducteur épaissi capable de détruire le composé azoïque ou d'empêcher sa formation sur la fibre. On emploie couramment, dans ce but, le sel d'étain qui transforme le diazoïque en hydrazine. On a indiqué aussi dans le même but, le sulfite de potassium ou de sodium, de préférence le premier, qui, étant plus soluble, peut être employé plus concentré.

Jusqu'à ces derniers temps, on n'avait pas réussi à ronger le rouge une fois développé, qui, étant sur la fibre à l'état insoluble, oppose une grande résistance aux réducteurs. M. Henri Schmid a donné tout récemment une solution très élégante du problème. Elle consiste à associer à un réducteur énergique, comme le sel d'étain, un agent capable d'exercer une action dissolvante sur le rouge fixé sur la fibre, par exemple un éther glycérique d'acide organique. La laque, se dissolvant peu à peu dans celui-ci au vaporisage, est alors facilement attaquée par le réducteur, et on obtient du blanc par un vaporisage de quelques minutes à l'appareil Mather Platt. Après ce court passage à la vapeur, on passe le tissu en acide chlorhydrique faible, qui dissout sous forme de chlorhydrates la paraphénylène diamine et l'aminonaphtol provenant de la décomposition du colorant ainsi que l'étain qui reste sur le tissu et qui pourrait à la longue ternir le blanc. On peut obtenir des rongeants colorés en additionnant le blanc de colorants susceptibles de se fixer à l'étain : par exemple du bleu au moyen de la phénocyanine, du jaune avec la graine de Perse, du vert avec un mélange de bleu et de jaune additionné de vert acide. Enfin, on peut associer au rongeant du noir aniline, ce qui n'est pas possible avec la réserve sur naphtol alcalin, celui-ci réservant le noir. On voit que cette méthode permet d'imiter d'une façon très heureuse l'ancien article rouge turc rongé à la cuve décolorante.

L'α-naphtylamine diazotée sous forme d'acétate de diazonaphtaline et copulée avec le β-naphtol donne un grenat vif et très pur, qui est très employé à cause de sa solidité et de son bas prix.

L'aniline fournit dans les mêmes conditions un orangé très vif, résistant bien à la lumière, mais qui a l'inconvénient de se sublimer sur la fibre et par suite de salir les blancs. Les différentes nitrotoluidines isomères fournissent aussi des orangés un peu plus rouges, plus stables, mais moins solides à la lumière que celui de l'aniline.

Parmi les diamines, la benzidine et la tolidine donnent des puces foncés assez fugaces ; on les emploie surtout pour nuancer et foncer le grenat à la naphtylamine.

La dianisidine ne donne sur β-naphtol avec huile pour rouge qu'un bleu très violacé, mais en introduisant un sel de cuivre dans le bain diazoïque, on a un beau bleu indigo qui est d'une assez grande solidité. Mais l'instabilité du sel diazoté, et le manque de régularité de la nuance obtenue ont empêché jusqu'à présent cette couleur de trouver un emploi suivi. Elle présenterait cependant des avantages sur l'indigo, par sa plus grande résistance à l'air et l'avantage qu'elle aurait encore de ne pas décharger du tout au frottement.

En général, le traitement par un sel de cuivre augmente la solidité des couleurs azoïques produites sur la fibre, tout en ternissant sensiblement les nuances. C'est ainsi que le rouge de paranitraniline cuivré passe à une nuance cachou-marron d'une très grande solidité à la lumière, mais que les acides et les réducteurs ramènent à un rouge plus ou moins sale.

A propos du rongeage du rouge de paranitraniline, M. A. Dubosc a signalé dernièrement à l'attention des chercheurs une expérience curieuse d'enlevage électrolytique de ce rouge sur tissu. En soumettant à l'électrolyse une solution de soude caustique à 15 % et en se servant comme cathode d'une lame de zinc amalgamée, contre laquelle était appliquée un échantillon de tissu teint en rouge, M. Dubosc avec un courant de trois volts et une intensité de dix ampères, a obtenu en un quart d'heure une décoloration très nette du tissu en contact avec la cathode. Il y a là évidemment des horizons nouveaux pour l'idustrie de l'indienne.

Noir d'Aniline enluminé

L'article noir d'aniline enluminé, qui a été imaginé, en 1884, par M. Prud'homme, est un noir au ferrocyanure qui, foulardé sur le tissu et séché à température modérée, est surimprimé avec des réserves alcalines ou réductrices et développé ensuite par un court vaporisage. Ce genre n'avait pas trouvé au début beaucoup d'applications, et ce n'est que dans ces dernières années qu'il s'est développé et a même eu un moment de vogue considérable. Le nombre de réserves colorées qu'on pouvait produire était d'abord assez restreint et se réduisait aux poudres minérales et à quelques laques de couleurs d'aniline. Peu à peu on est arrivé à préparer un grand nombre de laques de couleurs artificielles basiques ou acides, se fixant à l'albumine et se prêtant à l'impression de réserves très vives et de beaucoup de relief. On a pu produire alors des effets de dessin très variés et très agréables à l'œil, donnant, par exemple, au satin de coton l'apparence des étoffes de soie brochées, ou produisant par des soubassements l'illusion de fonds divers qui, en jouant avec le fond, rompaient d'une manière très heureuse la monotonie du noir.

Outre les laques colorées à l'albumine, on a appliqué aux réserves sur noir d'aniline les colorants substantifs qui se fixent directement avec l'aide de la réserve alcaline, mais qui ne fournissent pas, en général, des colorations bien intenses. On est arrivé à de meilleurs résultats avec les colorants basiques. La maison Grafton a breveté un procédé consistant à préparer le tissu préalablement en tannate d'antimoine et à employer comme couleurs d'enluminage des colorants basiques additionnés d'acétate de soude. Ce procédé complique la fabrication de deux foulardages et de deux séchages supplémentaires. De plus, la préparation en tannin peut nuire au développement et à l'intensité du noir, et enfin l'acétate de soude décompose la plupart des couleurs basiques.

L'application de couleurs basiques aux réserves sur noir Prud'homme est réalisée d'une façon plus simple et plus pratique par le procédé indiqué en 1894, par M. Oswald, qui utilise la propriété des ferro et ferricyanures de former des laques avec la plupart des couleurs d'aniline. Le fond noir étant à base de ferrocyanure, il suffit d'introduire dans la réserve additionnée d'un colorant basique un sel qui précipite le ferrocyanure, le sulfate de zinc, par exemple, pour obtenir une bonne fixation de la matière colorante.

MM. Bloch et Schwartz ont proposé, en 1895, l'emploi du sulfocyanure stanneux pour produire un enlevage blanc ou coloré sur noir d'aniline, réservant en même temps les soubassements rongeants en couleurs à l'albumine. Il est à remarquer que la réserve au sulfate de zinc de M. Oswald réalise le même but d'une façon plus parfaite et plus simple, puisqu'à la propriété de fixer les couleurs basiques, elle joint, grâce à la présence du sulfate de zinc, celle de réserver les couleurs à l'albumine.

Dans ces derniers temps, M. Pluranski a produit des effets nouveaux et très originaux par l'impression de soubassements en noir d'aniline diversement colorés. Sur une réserve alcaline blanche ou colorée on imprime un noir d'aniline additionné de colorants immédiats : le noir d'aniline ne se produit pas aux endroits réservés, mais le colorant qu'il contient teint la réserve et lui communique sa couleur. Avec certains effets de soubassement d'une impression fixe, on peut ainsi obtenir un dessin à plusieurs couleurs donnant l'illusion d'un rapport parfait.

En employant une réserve alcaline et en même temps réductrice, et en l'imprimant sur un fond teint en une couleur diamine, on peut produire des effets encore plus variés par l'impression de plusieurs soubassements noirs additionnés de couleurs basiques.

On peut aussi, sur fonds plaqués en couleurs au chrome ou sur tannin teint en couleurs basiques, imprimer un rongeant oxydant au chlorate contenant de l'acétate de soude, vaporiser, puis soubasser avec plusieurs noirs contenant des colorants basiques.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 676 — **AVRIL** — **Année 1898**

SUR LA CORRÉLATION ENTRE LA RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE NAISSANT, L'ÉLECTROLYSE ET LA PHOTOLYSE DE L'ACIDE CARBONIQUE

Par **M. A. Bach**.

Le problème de la décomposition de l'acide carbonique et de la formation de matières carbonées dans les plantes exerce depuis longtemps la sagacité des chimistes qui ont tenté de l'aborder par différents côtés. Les uns, comme Liebig, Baeyer, Erlenmeyer, se sont attachés à l'élucider par des analogies et des considérations purement théoriques. D'autres se sont livrés à diverses expériences croyant pouvoir conclure, d'après les résultats obtenus *in vitro*, à ce qui se passe dans les plantes vivantes.

Ainsi, en partant de l'idée que la transformation de l'acide carbonique en hydrates de carbone dans les plantes est incontestablement un phénomène de réduction, on a cherché à se rendre compte de l'action réductrice de l'hydrogène naissant sur l'acide carbonique. Mais d'où pouvait venir l'hydrogène naissant dans les plantes ? Il ne pouvait évidemment résulter que de la décomposition de l'eau par l'électricité ou un agent analogue à l'électricité. Il était donc naturel d'étudier l'action du courant électrique sur l'eau en présence d'acide carbonique.

Mon attention a été attirée sur cette dernière catégorie d'expériences par une communication faite, il y a trois ans, à la société chimique de Saint-Pétersbourg par le professeur Beketow (1). A propos d'un travail du professeur Lieben — travail dont je parlerai tout à l'heure — M. Beketow a rappelé que, déjà en 1869, il avait soumis l'acide carbonique à l'action d'un courant électrique pendant plusieurs semaines, et obtenu de l'acide formique comme produit de réduction.

En envisageant ce résultat à la lumière des théories modernes de l'électrolyse, je suis arrivé à la conclusion qu'il ne pouvait être dû qu'à l'action secondaire de l'hydrogène mis en liberté sur l'acide carbonique. Je me suis donc mis en devoir d''étudier la réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène naissant.

En coordonnant ensuite les faits relatifs à la réduction, à l'électrolyse et à la photolyse de l'acide carbonique, j'ai trouvé, entre ces phénomènes, une frappante connexité qui jette un nouveau jour sur le problème qui nous occupe.

Je ne m'attarderai pas à passer en revue les publications — d'ailleurs peu nombreuses — relatives à la réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène naissant. Elles se trouvent résumées dans le travail du professeur Lieben (2) : « *Ueber Reduction der Kohlensaüre bei gewöhnlicher Temperatur* » dont je voudrais dire quelques mots.

M. Lieben a repris les anciennes expériences de Kolbe et de Schmidt et Maly, et il a cherché à approfondir la question de la réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène naissant en instituant de très nombreuses expériences dans lesquelles il a varié soit la source d'hydrogène naissant, soit la réaction du milieu.

Comme source d'hydrogène naissant, il a employé des amalgames de sodium, de potassium, de baryum, d'aluminium, du magnésium platiné, du zinc en présence de potasse caustique ou d'ammoniaque. Il a opéré soit en solution acide, soit en solution alcaline. Les principales conclusions auxquelles il est arrivé sont les suivantes :

1° L'acide carbonique dissous dans l'eau n'est pas réduit par l'hydrogène naissant à la température ordinaire.

(1) *Journal Rousskago Physico-Chimitcheskago Obchetchestva*, 1895, p. 321.
(2) *Wiener Monatshefte für Chemie*, 1895, p. 217.

2° Les bicarbonates alcalins et alcalino-terreux (le bicarbonate de magnésium excepté), surtout s'ils se trouvent en voie de formation, sont facilement réduits par l'hydrogène naissant à l'état de formiates.

3° Toutes les fois que la production d'acide formique a été constatée, elle a toujours eu lieu suivant le principe énoncé en 2.

4° La lumière ne joue aucun rôle dans la réduction de l'acide carbonique par l'hydrogène naissant.

5° L'acide formique est le seul produit de réduction de l'acide carbonique.

Ce dernier résultat semble être en désaccord avec les notions établies, attendu que, une fois formé, l'acide formique devrait se réduire ultérieurement sous l'action de l'hydrogène naissant en excès.

Laissant de côté les expériences qui ont donné des résultats négatifs ou peu satisfaisants et dont la signification n'est pas bien claire, il était intéressant de rechercher la raison pour laquelle la réduction s'est arrêtée à l'acide formique, alors même que la réduction de l'acide carbonique en acide formique s'est effectuée très facilement. En examinant les conditions dans lesquelles s'était placé M. Lieben, il n'était pas difficile de découvrir cette raison.

L'acide carbonique $O = C\langle{}^{OH}_{OH}$ est un acide carboxylé et, à ce titre, il doit fournir un aldéhyde par la substitution d'un atome d'hydrogène au groupe OH. Mais il diffère des autres acides carboxylés en ce qu'il contient, unis au carbonyle, non pas un, mais deux groupes OH. Il en résulte que l'acide carbonique est susceptible de fournir deux aldéhydes.

En substituant un atome d'hydrogène à l'un des groupes OH de l'acide carbonique, nous obtenons le premier aldéhyde $O = C\langle{}^{H}_{OH}$ qui est l'acide formique. Toutes les propriétés bien connues de l'acide formique s'expliquent par son double caractère d'aldéhyde et d'acide.

Par la substitution d'un atome d'hydrogène à l'autre groupe OH, nous arrivons au second aldéhyde $O = C\langle{}^{H}_{H}$, l'aldéhyde formique.

Bien entendu, pour que l'acide carbonique puisse être réduit par l'hydrogène naissant à la température ordinaire, il faut qu'il ait ses deux groupes OH intacts, c'est-à-dire qu'il se trouve à l'état libre. Or, lorsque M. Lieben réduit l'acide carbonique par les amalgames, pour chaque molécule d'hydrogène mis en liberté, il y a deux molécules d'alcali formées :

$$Na^2 + 2H^2O = H^2 + 2NaOH.$$

Cet alcali est neutralisé en partie par l'acide carbonique, en partie par l'acide formique qui constitue le premier terme de réduction de l'acide carbonique. Il est évident que le formiate $O = C\langle{}^{H}_{ONa}$, ne contenant plus d'oxhydryle libre, n'est plus susceptible d'être réduit par l'hydrogène naissant, de même que le carbonate neutre $O = C\langle{}^{ONa}_{ONa}$ que M. Lieben a cherché à réduire par l'hydrogène naissant, naturellement, sans aucun résultat. On conçoit également que le bicarbonate $O = C\langle{}^{OH}_{ONa}$ se réduise facilement en formiate, sans que la réduction puisse aller plus loin.

Les expériences de M. Lieben montrent que, pour avoir une réduction normale de l'acide carbonique, il faut : 1° éviter d'opérer en solution acide, la présence d'acides minéraux empêchant la réduction ; et 2° ne pas opérer en solution alcaline, afin de ne pas neutraliser l'acide formique formé.

Pour réaliser ces conditions, j'ai pris comme source d'hydrogène naissant le palladium hydrogéné. On sait que ce composé ou alliage se décompose lentement en hydrogène naissant et palladium qui n'est pas attaqué par les acides étendus et ne saurait par conséquent neutraliser l'acide formique et le soustraire à la réduction ultérieure.

10 grammes de mousse de palladium et une lame de même métal pesant 2,85 gr. — c'est tout ce que j'avais à ma disposition — ont été chargés d'hydrogène, soit électrolytiquement, soit par un courant de ce gaz à 120°. L'hydrure formé a été introduit dans une éprouvette à pied contenant 20 centimètres cubes d'eau bouillie et refroidie dans un courant d'anhydride carbonique. L'éprouvette était fermée par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un livrait pas-

sage à un tube descendant jusqu'au fond de l'éprouvette et amenant le gaz carbonique ; dans l'autre était fixé un tube manométrique ouvert et contenant du mercure dans le coude inférieur.

Après avoir déplacé l'air de l'éprouvette, on a bien enfoncé le bouchon et arrêté le courant de gaz carbonique. Pendant toute la durée de l'expérience, l'éprouvette est restée en communication avec l'appareil à gaz de façon à ce qu'on pût, en ouvrant le robinet, faire passer de l'anhydride carbonique dans l'appareil et saturer de ce gaz l'eau qu'il contenait. Cette dernière opération a été effectuée tous les trois jours.

Au bout de 30 jours, le liquide contenu dans l'éprouvette a été filtré et traité par de l'eau d'aniline. Il s'est formé au bout d'un certain temps un faible dépôt blanc qui a été lavé et dissous dans une grande quantité d'éther. En s'évaporant, la solution éthérée a laissé déposer de fines aiguilles incolores qui, par leur point de fusion (136,5 à 138°) et leur aspect, étaient identiques à l'anhydroformaldéhyde-aniline $H^2C = Az.\ C^6H^5$ obtenue en faisant agir l'aldéhyde formique sur l'aniline (Wellington et Tollens)

Dans une autre expérience, le liquide filtré a été additionné d'ammoniaque en excès, évaporé à siccité, le résidu a été redissous dans une très petite quantité d'eau et la solution a été traitée par de l'eau de brome. Il s'est formé un précipité jaune que M. Lieben considère comme absolument caractéristique de l'hexaméthylènetétramine.

Il résulte de ces expériences que la réduction de l'acide carbonique, en solution très faiblement acide et en l'absence de bases salifiables, fournit effectivement de l'aldéhyde formique. Ce résultat est conforme aux considérations exposées plus haut sur le rapport qui existe entre l'acide carbonique, l'acide formique et l'aldéhyde formique.

Appliquons ce résultat à l'électrolyse de l'acide carbonique.

D'après la règle générale, les phases dominantes de l'électrolyse de l'acide carbonique en solution aqueuse, c'est-à-dire en solution très étendue, sont les suivantes :

$$H^2CO^3 = H^2 + CO^3 \quad \text{et} \quad CO^3 + H^2O = H^2CO^3 + O.$$

Comme réactions accessoires, nous aurons :

$$H^2CO^3 + H^2 = HCOOH + H^2O \quad \text{et} \quad HCOOH + H^2 = H^2CO + H^2O\ (^1).$$

On voit que, pour qu'une molécule d'acide carbonique puisse être réduite à l'état d'aldéhyde formique, il faut que deux autres molécules de cet acide soient décomposées en leurs ions.

L'ensemble de ces réactions peut donc être représenté par les équations suivantes :

$$3H^2CO^3 = 2CO^3 + 2H^2O + CH^2O = 2H^2CO^3 + \underline{O^2} + \underline{CH^2O}.$$

Or, en partant d'un ordre d'idées tout à fait différent, j'ai montré, dans un travail publié en 1893 (2), que sous l'action de la radiation solaire, l'acide carbonique se décompose suivant l'équation :

$$3H^2CO^3 = 2H^2CO^4 + CH^2O = 2H^2CO^3 + \underline{O^2} + \underline{CH^2O}.$$

Le composé H^2CO^4 n'est évidemment autre chose que le groupe « $CO^3 + H^2O$ » (hydrate de peroxyde de carbonyle, acide percarbonique) de l'électrolyse. Comme lui, il doit se décomposer, aussitôt formé, en acide carbonique et oxygène. Dans mon travail sur les peroxydes (3) j'ai donné quelques indications sur le mode de formation et les réactions du peroxyde de carbonyle. Je me bornerai à rappeler ici que le percarbonate de potasse découvert récemment par MM. Constam et von Hansen se comporte avec l'eau, à la température ordinaire, exactement comme le groupe « $CO^3 + H^2O$ » ou H^2CO^4.

Conclusions

Il résulte de ce qui précède que si l'on admet que, dans l'électrolyse, l'acide carbonique soit réduit par l'hydrogène mis en liberté, l'électrolyse et la photolyse de cet acide suivent exactement la même marche. L'analogie entre ces deux phénomènes va jusqu'à l'identité, soit que la radiation solaire agisse exactement comme l'électricité, (en favorisant la dissociation de l'acide carbonique en ses ions) soit qu'elle se transforme en électricité. J'ajouterai que l'existence des courants électriques dans les plantes peut être considérée comme démontrée.

Genève, le 19 février 1898.

---

(1) Dans ses expériences, M. Beketow a opéré en présence de bicarbonate de soude. Il s'est donc placé dans les mêmes conditions que M. Lieben.
(2) *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 669.
(3) *Ibid.*, 1897, p. 479.

QUELQUES PROCÉDÉS NOUVEAUX EN DISTILLERIE

Par **M. P. Petit**.

Depuis quelques années, diverses tentatives ont été faites pour renouveler les procédés de la distillerie, soit comme saccharification, soit comme fermentation ; le caractère général de ces essais semble leur exotisme. On a repris des procédés de fabrication employés par les peuples de l'Extrême Orient ou par les nègres de l'Afrique pour les introduire dans nos usines perfectionnées. Nous ne voulons pas dire qu'*a priori*, l'origine du koji, de l'amylomices Rouxii, du pombé, ou de la levure logos, soit une raison suffisante pour les rendre suspects ; nous constatons seulement un fait, et nous nous proposons d'exposer, d'une façon abrégée, les divers procédés proposés récemment et tendant à modifier le travail des distilleries.

Au point de vue de la saccharification, nous avons d'abord le koji japonais qui utilise une moisissure, l'aspergillus oryzœ. On a comme point de départ le tané koji, c'est-à-dire des grains de riz recouverts de mycélium et de sporanges de l'aspergillus ou simplement de la masse jaune verdâtre formée par les conidies de la moisissure. D'autre part, on prend du riz décortiqué, on le met à tremper dans l'eau pendant une nuit, et l'on chauffe à la vapeur jusqu'à ce que le grain devienne élastique sans tomber en bouillie. On refroidit rapidement en pelletant sur des nattes pour éviter toute agglutination.

Ce riz, cuit et refroidi, est mélangé avec le « tané koji » puis placé dans une cave un peu humide et tiède. Au bout de trois jours environ, il se développe sur le riz un enduit velouté qui communique à la masse un parfum agréable de pommes ou d'ananas ; la température s'élève fortement et, au quatrième jour, le riz forme une masse compacte : on l'étale alors en couche mince pour le refroidir, on ajoute une nouvelle dose de riz, et, quand on en a une quantité suffisante, on sèche à l'air et on conserve le grain.

Ce produit constitue le koji ; si, maintenant, on mélange le koji avec de l'eau et du riz cuit, environ 21 de koji, 68 de riz et 72 d'eau, la masse se liquéfiera à la température ordinaire et deviendra sucrée ; puis, une fermentation alcoolique s'établit spontanément, et l'on obtient ce que les Japonais appellent *Moto*, masse dans laquelle l'amidon a diminué de plus en plus, et qui est capable de déterminer l'alcoolisation de nouvelles doses de riz saccharifié. Si on recueille la solution, on obtient un liquide titrant jusqu'à 14° d'alcool, jaunâtre et d'un goût de fruit assez agréable. Soumis à la distillation, ce liquide mousse d'une façon extraordinaire, puis la mousse se coagule et l'on obtient un écoulement facile d'un flegme assez aromatique.

M. Sorel a communiqué au 2e Congrès de chimie appliquée une étude très intéressante sur le koji, et il est arrivé à des résultats importants que nous allons résumer :

D'abord, pendant la fabrication du koji, l'élévation de température accuse une forte combustion, naturellement aux dépens de la matière amylacée, et il doit se produire une perte très importante de matière alcoolisable. M. Duclaux l'a évaluée à 11 % de la matière sèche, et M. Sorel pense que ce chiffre est plutôt inférieur à la réalité ; il attribue à la faiblesse des rendements l'échec obtenu dans les essais du procédé qui ont été faits par M. Takamine, auteur du brevet, à la distillerie de Peoria (États-Unis).

Quoi qu'il en soit, le riz a subi, par sa transformation en koji, des modifications importantes ; il abandonne à l'eau plus de 60 % de son poids ; les produits dissous sont de la dextrine, du glucose et une matière albuminoïde facilement coagulable par la chaleur. La diastase de l'aspergillus oryzœ agit donc non seulement sur l'amidon, mais aussi sur les matières azotées du riz. En outre, le koji contient encore un ferment non figuré, analogue à la sucrase, et capable d'invertir le saccharose.

Comme produits de saccharification, le koji fournit de la dextrine, du glucose et du maltose en proportions variables avec la température ; mais la proportion de maltose est ordinairement très faible, surtout aux températures basses, car ce sucre est rapidement hydrolysé et changé en glucose : à 35°, la proportion de glucose est très forte ; à 60°, la transformation est très ralentie, et à 70° elle est sensiblement nulle.

Quant à l'agent de la fermentation, on peut se demander s'il consiste en un organisme étranger, accompagnant régulièrement l'aspergillus oryzœ ou s'il dérive de celui-ci. La question a été étudiée par Fuhler dans *Centralblatt für Parasitenkunde* (1895) ; il a observé qu'avec une aération convenable, les conidies de l'aspergillus donnent toujours du mycélium, mais que, si la substance se fluidifie et empêche l'accès de l'air, on voit l'aspect se modifier peu à peu : les conidies s'allongent, deviennent transparents et se changent en levure qui ont toutes les propriétés caractéristiques des saccharomices.

M. Sorel a repris ces recherches, mais en cultivant l'aspergillus dans une infusion de maltose, le plus souvent en présence d'antiseptiques. Si l'on ensemence un tel moût à 25-26° avec des conidies d'aspergillus oryzœ déposées à la surface du liquide, on constate d'abord le développe-

ment d'une moisissure ; mais si, par des secousses violentes, on noie le mycélium, on voit au bout de quelques jours la fermentation se développer autour des fragments de mycélium, et l'on obtient un dépôt d'une levure basse, à parois épaisses et de forme ovoïde. Cette levure fermente le maltose, même en présence de 0,26 gr. HFl par litre ou de 13 °/₀ d'alcool.

Avec de l'acide fluorhydrique à doses croissantes, en l'absence ou en présence d'oxygène, la formation du mycélium précède toujours l'apparition de la levure : dans les conditions les plus favorables, le mycélium se développe seul et ne donne pas trace d'acool. Quand on gêne le développement de la moisissure, il se forme des filaments minces dont le cloisonnement augmente de plus en plus, et qui se divise en cellules bourgeonnantes agissant comme levure. M. Sorel n'a jamais pu, avec la conidie, obtenir directement la levure sans formation de mycélium.

La levure, dans un moût sucré, donne une fermentation très énergique, aussi bien dans l'infusion de malt que dans une mélasse, mais ne fournit jamais de mycélium. En cultivant cette levure, on peut en obtenir une culture pure, mais avec des différences de formes assez sensibles ; certaines cellules ont la forme elliptique défective, d'autres sont ovoïdes ; d'autres, enfin, rappellent les cellules allongées qui leur ont donné naissance ; mais toutes ces cellules donnent de trois à quatre spores.

Inversement, on peut faire passer la levure à l'état de mycélium en la mélangeant avec du riz cuit aussi sec que possible et avec une forte aération. A ce point de vue, M. Sorel cite une expérience très frappante : Il prend une série de quatre ballons contenant chacun du riz cuit et ensemencé par la levure, traversés par le même courant d'air et maintenus à 20°. Au bout de sept jours, le contenu du premier ballon fournit les conidies d'aspergillus ; tandis que le fond est en partie feutré, partie fluidifié ; le second donne un peu de feutrage, mais pas de conidies ; le troisième et le quatrième ballons fournissent uniquement de l'alcool et de l'acide carbonique.

Il semble donc résulter des recherches de M. Sorel et des essais de Peoria que le koji fournit un exemple très net de la double fonction possible de certaines moisissures et de leur transformation en levure, fait scientifiquement intéressant, mais que, au point de vue pratique, le procédé du koji est un procédé barbare, conduisant à une perte de matière alcoolisable.

L'amylomyces Rouxii. — Cette moisissure a été d'abord étudiée par M. Calmette, il l'avait isolée de la levure chinoise. L'étude de cette moisissure a été reprise en 1897, par MM. Boidin et Rolants, chimistes à l'Institut Pasteur de Lille, dont M. Calmette est le directeur.

Les auteurs, dans un premier mémoire, paru en mars 1897 dans « la Bière et les boissons fermentées », ont étudié : 1° Le rôle de l'amylomyces dans la saccharification et la fermentation du riz ; 2° Le rôle de cette moisissure dans la fermentation du moût de distillerie ; 3° L'influence de l'acidité sur la saccharification du riz ; 4° L'action de la moisissure sur les vinasses des fabriques de levure.

I. *Saccharification et fermentation du riz.* — D'après M. Calmette, la fabrication de l'alcool de riz, par la méthode chinoise, se fait de la façon suivante : le riz est chauffé à 100° avec une fois et demie son poids d'eau pendant deux heures, puis étalé en couches minces sur des nattes. Après refroidissement, on le saupoudre de levure chinoise fraîchement pulvérisée, pour le reporter ensuite dans des pots en terre cuite chargés jusqu'au tiers de leur volume. On couvre ces pots, et au bout de trois jours la saccharification est terminée. On les remplit alors avec de l'eau et on les laisse découverts. Une fermentation tumultueuse se déclare, et, au bout de quarante-huit heures, on peut distiller. On obtient ainsi 18 litres d'alcool pur par 100 kilogrammes de riz.

On voit que ce procédé ressemble tout à fait à celui de Takamine avec l'aspergillus oryzœ.

Mais, en employant une culture pure d'amylomyces Rouxii, MM. Boidin et Rolants sont arrivés à obtenir 30 à 36 litres d'alcool par 100 kg. de riz, ce qui représente de 41 à 49 litres d'alcool brut pour 100 kg. d'amidon, chiffres plutôt bas, si on les compare aux rendements habituels.

Le perte ne provient pas de la fermentation, car les vins marquaient 0 au Balling et il ne se forme que de très petites quantités de produits volatils autres que l'alcool. La perte provient de la consommation considérable d'amidon que fait l'amylomyces pendant sa vie aérobie, c'est-à-dire pendant qu'il se développe sur le riz.

Nous retrouvons donc ici, pour l'amylomyces, les mêmes observations faites pour l'aspergillus oryzœ : rendement alcoolique insuffisant et inférieur à celui qne fournissent les méthodes actuelles.

II. *Action de l'amylomyces sur les moûts de distillerie.* — Un essai fait avec du moût de seigle et de maïs saccharifié avec du malt d'orge et amené à une acidité de 1,5 par litre au moyen de vinasses avait donné à MM. Boidin et Rolants un résultat médiocre. La fermentation s'étant arrêtée pour une richesse alcoolique de 4 °/₀, ils ont été conduits à incriminer l'acidité, et, par une série d'essais, ont constaté que la diastase de l'amylomyces n'agit bien qu'en milieu faiblement acide. L'action étant paralysée par une acidité trop forte ou la réaction neutre de l'empois, il se forme aux dépens de l'amidon un mélange de glucose et de dextrine.

IV. *Action de l'amylomyces sur les vinasses de fabrique de levure.* — Ce liquide contient encore par litre environ 10 grammes de dextrine, 3 à 4 grammes de sucre et des quantités importantes de matières azotées. En y cultivant l'amylomyces, on constate que cette moisissure produit

d'autant plus d'acide qu'elle se trouve dans un milieu d'acidité primitive plus faible : Cultivé en profondeur, il produit plus d'acide qu'à sa surface ; au maximum d'aération répond le maximum de récolte de la plante. Enfin, la quantité d'hydrate de carbone disparue est minima pour une culture sur vinasse neutre avec barbottage d'eau.

En fermentant pendant sept jours à 30° une vinasse à 1,75 acidité, et à une température de 30°, on a pu obtenir 0,9 à 1,1 litre d'alcool pur par hectolitre de vinasse. Cette production d'alcool a lieu aux dépens de l'amidon soluble et de la dextrine, qui diminuent fortement, et non pas aux dépens du sucre réducteur dont la proportion reste sensiblement constante.

Des essais ont été faits industriellement chez M. Collette à Séclin, avec une cuve de 300 hectolitres, dans laquelle on fait arriver la vinasse bouillante ; on maintient la température à 100° au moyen d'un petit jet de vapeur. On sature partiellement l'acidité ; on stérilise les ouvertures de la cuve et on la ferme. Quand la température est redescendue à 35°, on l'ensemence avec 5 litres de vinasse tenant en suspension des fragments de mycélium d'amylomyces. Au bout de trois jours, la saccharification et la fermentation sont terminées et l'on peut distiller.

La grande analogie d'action qui existe entre l'aspergillus oryzœ et l'amylomyces Rouxii a suggéré à M. Sanguinetti l'idée d'une comparaison entre ces deux moisissures. Il a constaté que dans les moûts de distillerie de grains, l'amylomyces donne le plus d'alcool avec le minimum de perte, tandis que l'aspergillus oryzœ épuise presque complètement le milieu de culture en détruisant même l'alcool formé. Pour les vinasses, M. Sanguinetti a trouvé des résultats tout à fait analogues à ceux que nous avons signalés plus haut. M. Sanguinetti annonce, d'ailleurs, une nouvelle étude sur l'amylomyces Rouxii.

De ces études, il résulte, semble-t-il, que ni l'aspergillus oryzœ, ni l'amylomyces Rouxii ne sont destinés à une carrière bien brillante ; les essais les plus optimistes ne conduisent, en effet, qu'à un rendement inférieur à celui qui est obtenu couramment avec les méthodes actuelles Tout au plus, l'amylomyces Rouxii peut-il trouver une application dans le traitement des vinasses, à supposer que les calculs de prix de revient, faits par MM. Boidin et Rolants, soient certains.

Pour l'aspergillus oryzœ, et l'amylomyces Rouxii, il s'agissait de modifier, à la fois, la saccharification et la fermentation. Dans une voie différente, on peut se demander s'il ne serait pas possible d'obtenir des rendements alcooliques plus élevés en employant une levure plus énergique que celle actuellement en usage. En effet, dans l'analyse de vinasse que nous citions plus haut, d'après MM. Boidin et Rolants, on arrive à un liquide marquant encore 3° au saccharimètre, avec 3.50 gr. de sucre réducteur et 15 de matière saccharifiable évaluée en amidon ; il existe beaucoup de vinasses qui, tout en étant épuisées au moins pour la partie soluble, donnent encore 0,8 à 1° Balling avec une proportion presque égale de matières saccharifiables.

En ce qui concerne l'amidon, il n'y a, évidemment, pas espoir qu'une levure quelconque puisse le consommer, quelque énergique qu'elle soit. Mais, pour la dextrine et le sucre réducteur, il n'en est pas de même, et l'on a déjà signalé deux levures au moins, Logos et Pombé, qui sont en état de fermenter la dextrine.

Une étude importante a été faite sur la levure Pombé par M. Rothenbach, au laboratoire de l'Association des distillateurs allemands.

Le travail de M. Rothenbach, paru dans le *Zeitschrift für Spiritus Industrie*, en février 1896, a déjà été résumé dans le *Moniteur scientifique* ; nous ne revenons pas sur les premiers essais faits avec du moût de brasserie, nous contentant de rappeler que le Pombé, extrait de la bière fabriquée en Afrique avec le dari, est capable d'amener la disparition d'environ 1,5 °/₀ d'extrait dans un moût que n'attaquent plus les levures les plus énergiques connues jusqu'ici.

Les recherches de M. Rothenbach l'ont conduit à considérer que la température avait sur l'énergie du Pombé une grande influence, et que l'optimum était réalisé à 24-28° R, soit 30-35° centigrades. Il a obtenu à ces températures une atténuation apparente de 94-95 °/₀, c'est-à-dire qu'un moût à 25°,1 Brix était ramené à 1,3 avec production de 13,6 °/₀ d'alcool en volume. Mais une forte production d'acides a lieu, avec des cultures pures, et sans que l'on puisse, par conséquent, incriminer les bactéries. Tandis que les levures habituelles ne donnent qu'un accroissement d'acidité de 0°,2 environ, le Pombé a fourni près de 1°, c'est-à-dire cinq fois davantage.

Cette propriété de secréter des acides a conduit M. Rothenbach à essayer la façon dont la nouvelle levure se comporte en présence de bactéries. Avec les bactéries qui se trouvent à la surface des grains de malt, il a constaté que le Pombé amenait une destruction presque totale de ces ferments, et que l'accroissement d'acidité étant faible, l'atténuation obtenue était sensiblement la même que sans bactéries ; au contraire, avec les autres levures essayées, on avait une formation d'acides très considérable, et une atténuation diminuée. Cette constatation est importante, puisqu'elle montre que le Pombé possède une résistance très grande aux bactéries, et que, par conséquent, les levures de cette espèce pourraient se conserver, avec les mêmes qualités, au milieu des chances d'infection existant toujours dans une distillerie.

Des résultats identiques ont été obtenus avec diverses espèces de bactéries, bactéries acétiques,

butyriques, putrides, et, dans tous les cas, la levure Pombé a atténué normalement les moûts en détruisant presque complètement les bactéries.

Une autre propriété avantageuse du Pombé est de pouvoir vivre dans un moût très concentré, et de résister à des doses énormes d'alcool. Ainsi, dans une solution de saccharose, additionnée de matières nutritives et pesant 35,3 Balling, le Pombé a réduit l'extrait à 4 Balling avec production de 17,5 % d'acool. La levure est certainement affaiblie après un pareil travail ; mais, transplantée dans un moût neutre, elle reprend rapidement sa vitalité, et. en quelques heures, une nouvelle fermentation se déclare.

Une expérience intéressante a été faite par M. Rothenbach, avec un mélange de Pombé et d'une levure pure, fournie par le laboratoire, et qu'on nomme race II. Dans un moût de pommes de terre, de malt, additionné de saccharose jusqu'à peser 28,6 Balling, on obtient les résultats suivants à 20-22 R.

	Degré saccharim. après fermentation	Accroissement d'acidité en cc. de soude normale
Pombé 1 %	3,8	0,9
Pombé	3,45	0,9
1/2 % Pombé et 1/2 % Race II. . . .	2,2	0,75
0,7 % Pombé et 0,3 % Race II	1,15	0,65
0,3 % Pombé 0,7 % Race II	2,15	0,70

Mais chaque fois que le Pombé a été mélangé à l'autre levure, ses cellules ont beaucoup souffert et un grand nombre sont mortes ; même quand la proportion de levure II a atteint 0,5 %, c'est-à-dire quand il y avait parties égales des deux levures, le Pombé a été complètement détruit.

Cette action destructive est beaucoup moins marquée quand le mélange des deux races est fait au bout de quelque temps. Ainsi, vingt-deux heures après la mise en levain, la proportion de cellules vivantes n'est guère que de 20 à 30 % pour la race II et de 5 % pour le Pombé, tandis qu'au bout de soixante-six heures, 5 à 10 % seulement de cellules sont mortes. Mais l'atténuation finale est alors moins forte ; ainsi, dans un moût à 33,6 Balling, on arrive à un degré de 9,5, en faisant le mélange après soixante-six heures, et de 7,5 au bout de quarante-deux heures.

Lorsqu'au lieu d'opérer avec un liquide neutre, on emploie un moût acidulé par l'acide lactique, les différences des races sont bien plus nettes.

Levure	Acidité du moût	Degré du moût	Degré après fermentation	Alcool %	Accroissement d'acidité
Pombé 1 %. .	neutre	29,4	1,45	16,5	0,45
—	0,7	29,3	1,60	16,1	0,55
—	1,9	29,1	3,65	14,9	0,60
—	3,1	28,9	4,65	14	0,55
Race II. 1 % .	3,1	29,4	17,5		
0,5 % Pombé et 0,5 Race II . .	3,1	29,4	6,1	13,5	

Le Pombé, tout en éprouvant l'action d'une forte acidité lactique, y est cependant moins sensible que la race II, c'est-à-dire, en somme, que les levures habituelles de l'industrie.

Les essais les plus intéressants ont été faits pratiquement. M. Delbruck en a déjà signalé quelques résultats à l'assemblée des distillateurs allemands en 1895. On employait des moûts de pommes de terre. Or, à la première génération, on obtint des résultats excellents, mais, à la seconde, ils furent médiocres, et, aux suivantes, le Pombé se montra manifestement inférieur à la race II. Après avoir recherché les causes de cette dégénérescence, M. Rothenbach arrive à cette conclusion, que le Pombé se développe tout à fait mal dans les moûts de pommes de terre, et que les cellules naissant dans ces moûts sont très affaiblies.

Une première amélioration fut amenée par l'aération des moûts. Ainsi, en comptant les cellules, on trouve, sans aération, pour un même volume :

Mise en levain	Après 24 heures	Après 44 heures
290	4 100	1 128

Avec aération on obtient de même :

Mise en levain	Après 24 heures	Après 44 heures
180	2 000	3 400

Ainsi, après quarante-quatre heures, dans le mout non aéré on avait 3,9 fois plus de cellules qu'au début ; encore, beaucoup étaient-elles affaiblies, et 5 % environ mortes. Enfin, le degré final du mout au saccharomètre était de 6,4 Balling. Dans le mout aéré, au bout du même temps, on obtient 19 fois plus de cellules qu'à la mise en levain ; ces cellules sont, pour la plupart, vigoureuses, et le degré du moût est tombé à 4° Balling.

La difficulté provenant de l'affaiblissement progressif du Pombé pourrait donc être supprimée en injectant de l'air dans les cuves à fermentation ; mais, comme cette opération ne pourrait être réalisée d'une façon presque continue dans toutes les distilleries, M. Rothenbach a cherché si

l'introduction dans les moûts de phosphates ne pourrait pas produire le même résultat, et il a ajouté de l'acide phosphorique de façon à donner au moût de pommes de terre une richesse en ces éléments comparable à celle que possèdent les moûts de grains.

Il est arrivé, en effet, à une amélioration dans ses essais en petit, mais avec des doses énormes de phosphate. Ainsi, il n'a pu obtenir une levure à peu près saine qu'avec 9,3 gr. de phosphate d'ammoniaque pour 700 grammes de moût, soit une dose de 1,3 $^{0}/_{0}$.

Arrivons maintenant aux essais industriels.

Dans la distillerie de Grobzig, on a ensemencé 180 litres de moût de levain acidifié avec 1,5 kil. de levure Pombé ; le degré était 21,5, l'acidité 1,9, la température 19,5. Au bout de vingt-quatre heures, la température monte à 27°, le saccharimètre ne marque plus que 8,6 et l'on prélève la levure-mère.

La cuve est alors mise en levain à 20°,3/4 : saccharimètre 20°1, acidité 0,55. La fermentation commence de bonne heure, mais elle reste peu énergique. On réchauffe successivement à 24 et 28°R. A la fin du troisième jour, on avait encore 7,7 Balling, et au cinquième seulement on arriva à 5° Balling ; mais l'acidité s'était élevée à 2,9, et 10 $^{0}/_{0}$ de cellules de levure étaient mortes.

Dans un deuxième essai, on cultiva le Pombé dans du moût de levain non acidifié. On constata une prolifération médiocre et une infection assez forte par la race II que l'on essayait en même temps. On met en levain en cuve à 21°R, avec une acidité de 0,5 et un degré de 22,8 Balling. La fermentation part normalement et la température monte en quelques heures à 26°. Le deuxième jour elle va à 28-29°, la fermentation reste énergique, et le quatrième jour, quand elle est devenue faible, le degré est tombé à 2,2 Balling, l'acidité étant devenue 1,3.

On constate un fort mélange de race II, et les cellules de Pombé, aussi bien que celles de race II, sont très affaiblies. Comme, d'après des essais de laboratoire, le Pombé succombait en présence de la race II, la proportion de celle-ci s'éleva rapidement, et, au troisième essai, il y avait dans le levain 60 $^{0}/_{0}$ de cellules appartenant à la race II.

Les essais furent donc interrompus et repris dans une autre distillerie, celle de Marydorf.

On a cultivé d'abord le Pombé dans du moût acidifié. Au bout de soixante-huit heures, la cuve ensemencée au Pombé était arrivée à un degré saccharimétrique de 6,4 en partant de 24,6, et à une acidité de 1,9 en partant de 0,5. On observa une forte infection par les bactéries ; la race II et les cellules étaient fortement affaiblies ou mortes.

Un deuxième essai, toujours en partant d'un moût de levain acidifié, donne une fermentation défectueuse. Le moût part de 24,5 Balling à 8,2, tandis que l'acidité croît de 0,5 à 3,4. Aussi, trouve-t-on une forte infection par les bactéries acétiques. Un troisième essai conduisit à une légère infection par la race II.

On peut donc dire, d'après cela, que le Pombé n'a absolument pas réussi industriellement dans les distilleries de pommes de terre. Nous ne connaissons pas d'expériences pratiques faites avec lui sur des moûts de grains, ni sur des mélasses. Pour ces derniers, l'insuccès est entièrement probable, plus complet encore que pour les pommes de terre. Au contraire, pour les moûts de grains, il y aurait, nous semble-t-il, quelques chances de succès. Une chose paraît cependant grave : c'est l'action déplorable qu'exerce sur le Pombé une autre levure, même en petite proportion. En pratique, il n'y a pas longtemps de levure pure, et quelque soit le soin apporté à la tenue de l'usine, il est impossible d'éviter que des levures étrangères, et aussi des bactéries, se mélangent au levain. Or, le Pombé, dans les essais de laboratoire de M. Rothenbach, se comportait d'une façon triomphante vis-à-vis des bactéries, et, en pratique, il a pu être infecté par les bactéries acétiques au point de donner une atténuation faible et une fermentation languissante. Il y a là une contradiction inexplicable.

Quelle est donc la conclusion à laquelle nous arrivons : L'aspergillus oryzœ donne des pertes de matières saccharifiables énormes, l'amylomyces Rouxii également ; de sorte que les rendements obtenus par ces moisissures sont inférieurs à ceux qu'on peut avoir dans n'importe quelle distillerie.

Pour les vinasses, peut-être l'amylomyces pourra-t-il jouer un rôle, mais ce n'est pas une très grande industrie à créer, surtout aux prix actuels de l'alcool.

Le Pombé donne théoriquement et au laboratoire des atténuations énormes ; mais, en pratique, il se comporte d'une façon tout à fait défectueuse, au moins pour les moûts de pommes de terre et probablement ceux de mélasse. Il agirait sans doute mieux sur les moûts de grains, mais il lui resterait toujours, comme inconvénient, sa sensibilité en face des autres levures.

Alors, que nous reste-t-il des procédés exotiques ? Peu de chose, comme on voit : des observations et des recherches de laboratoire intéressantes, mais à peu près rien au point de vue pratique.

Combien les choses changeraient d'aspect, si l'on pouvait extraire l'agent saccharifiant et l'employer sous un petit volume ; c'est, dit-on, ce qu'a découvert récemment M. Effront, et il ne nous reste qu'à souhaiter de voir cette découverte se confirmer.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1896 ET 1897

Par **MM. E. Ehrmann et E. Suais**

Nous avons, comme les années précédentes, subdivisé notre Revue en 7 chapitres : 1° Dérivés de triphénylméthane et de diphénylméthane ; 2° thiazines et oxazines ; 3° azines, safranines, indulines ; 4° dérivés de l'anthracène ; 5° dérivés acridiques ; 6° couleurs azoïques ; 7° matières colorantes diverses.

I. — Dérivés du diphénylméthane et du triphénylméthane

On a réalisé récemment deux nouvelles synthèses de la rosaniline et de ses homologues. La première (1) consiste à chauffer vers 150-170° l'alcool benzylique para-amidé :

$$AzH^2 - \langle\;\rangle - CH^2OH$$

avec de l'aniline ou de l'o-toluidine en présence de nitrobenzine et de chlorure ferreux. L'alcool benzylique para-amidé est préparé d'après le brevet 95184 par transposition de l'*anhydro-formaldéhyde aniline*. Lorsqu'on dissout ce composé dans l'acide chlorhydrique concentré, à froid, la dissolution se prend après quelque temps en une masse gélatineuse. Par neutralisation, on obtient une base amorphe qui est l'anhydro dérivé de l'alcool p-amidobenzylique :

$Az = CH^2$ → AzH—CH^2 ; avec l'o-toluidine, la réaction est identique (2) : $Az = CH^2$, CH^3 → AzH—CH^2, CH^3

Le premier de ces anhydro dérivés, chauffé avec du chlorhydrate d'aniline, se transforme nettement en diamidodiphénylméthane ; chauffé avec du chlorhydrate d'o-toluidine, il donne le diamidophényltolylméthane. Dans la réaction du brevet en question, il se forme donc d'abord l'un de ces deux dérivés diamidés qui, par oxydation en présence d'aniline ou d'o-toluidine, donne la rosaniline ou son homologue.

La seconde synthèse conduit à la paraleucaniline. Lorsqu'on fait agir la formaldéhyde sur la *phénylhydroxylamine* en solution neutre, il se forme la méthylène diphénylhydroxylamine (3) :

$$CH^2 \begin{cases} Az(OH) - C^6H^5 \\ Az(OH) - C^6H^5 \end{cases}$$

Ce dérivé, chauffé avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, donne de la leucaniline (4). La réaction est plus nette si l'on ajoute au mélange de la formaldéhyde ; on chauffe, par exemple, à 100-110° :

400 kg aniline	115 kg méthylènediphénylhydroxylamine
37,5 formaldéhyde à 40 %	130 chlorhydrate d'aniline

jusqu'à coloration rouge fuchsine ; on laisse refroidir ; la leucaniline cristallise ; on filtre, on enlève l'aniline par la vapeur d'eau et on sèche.

On peut aussi partir directement de la phénylhydroxylamine ; on introduit un mélange de :

10,9 phénylhydroxylamine
7,5 formaldéhyde à 40 %
13,0 chlorhydrate d'aniline
dans 40 d'aniline, à froid et on agite

jusqu'à ce que la coloration jaune que prend la masse ait atteint son maximum. A ce moment,

(1) D. R. P., 90848, 22 juin 1896 ; Zimmer Cie.
(2) D. R. P., 95184, 4 déc 1894 ; Kalle.
(3) D. R. P., 87972, 21 sept. 95 ; Kalle.
(4) D. R. P., 93699, 20 sept. 96 ; Kalle.

on chauffe à 100° et on maintient à cette température jusqu'à coloration rouge, puis on traite la masse comme dans l'exemple précédent.

Les recherches continuent à être fort nombreuses dans la série des colorants résistants aux alcalis. Nous avons à signaler quelques résultats qui éclairent cette importante question d'un jour nouveau. Il semble, en effet, démontré qu'un colorant dérivé du triphénylméthane est solide aux alcalis lorsqu'il possède un groupe SO^3H en ortho par rapport au C central, condition sinon nécessaire, du moins suffisante. Cette découverte a été faite d'abord par la Société anonyme des matières colorantes de Saint Denis (1), puis par la maison Geigy et Cie de Bâle. De part et d'autre on s'est servi, pour la démonstration, de la même expérience. Elle consiste à condenser l'hydrol diamidé tétraméthylé avec l'acide métasulfanilique, puis à remplacer, dans le produit de condensation obtenu, le groupe AzH^2 par H de façon à obtenir la leucobase suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az - C_6H_4 - CH(C_6H_4 - SO^3H) - C_6H_4 - Az \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

qui ne diffère de la leucobase du vert malachite que par la présence du groupe SO^3H en ortho par rapport au C central. Cette leucobase donne par oxydation un colorant bleu-vert solide aux alcalis, tandis que le vert malachite ne l'est pas ; on est donc conduit à admettre que la présence de ce groupe sulfo en ortho est la cause de la résistance aux alcalis.

Ce résultat scientifique étant acquis, on s'est efforcé d'obtenir des colorants de ce type sans l'intervention des hydrols dont la préparation est très onéreuse. Dans ce but, la maison Geigy a préparé un dérivé para-amidé ortho sulfoné de la benzaldéhyde par l'action du soufre sur le paranitrololuène orthosulfoné $AzO^2 - C_6H_3(SO^3H) - CH^3$ (2) en solution alcaline puis, la même maison a réalisé la préparation de la benzaldéhyde orthosulfonée, en chauffant l'orthochlorobenzaldéhyde avec du sulfite de sodium en solution aqueuse à 180-200° (3).

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} COH \\ Cl \end{matrix} + SO^3Na^2 = C^6H^4 \langle \begin{matrix} COH \\ SO^3Na \end{matrix} + NaCl.$$

Il se forme, ainsi que l'indique l'équation précédente, du chlorure de sodium et de l'orthosulfobenzaldéhyde. Pour la préparation des leucobases, on acidule avec de l'acide sulfurique, on ajoute l'amine tertiaire et l'on porte à l'ébullition pendant quelques heures. Comme amines employées citons la diméthylaniline, la diéthylaniline, l'éthylbenzylaniline monosulfonée (4), et aussi l'éthylène benzylaniline et la dibenzylaniline (5). En faisant usage de l'éthylbenzylaniline sulfonée, on arrive au colorant connu dans le commerce sous le nom d'*Eryoglaucine* (Geigy) et dont la leucobase correspondante a la constitution suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ SO^3H.C^6H^4.CH^2 \end{matrix} \rangle Az - C_6H_4 - CH(C_6H_4 - SO^3H) - C_6H_4 - Az \langle \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^2.C^6H^4.SO^3H \end{matrix}$$

Quant à la formule du colorant lui-même, elle est inconnue jusqu'à présent, comme d'ailleurs celle de tous les colorants orthosulfonés, car le véritable rôle du groupe ortho-sulfo n'est pas démontré. Deux hypothèses sont envisagées : l'une admet la liaison du groupe sulfo avec un azote.

$$C_6H_4(SO^3-) - \overset{|}{C} = C_6H_4 = Az \langle \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \quad (SO^3 \text{ lié à } Az)$$

(1) Sтлıs, pli cacheté, n° 387, *Soc. ind. de Rouen*, déposé le 25 novembre 1893, ouvert le 11 décembre 1896.
(2) D. R. P., 86874, 20 janv. 1896 ; 87255, 20 janv. 1896 ; Geigy.
(3) D. R. P., 88952, 28 mai 1896, Geigy.
(4) D. R. P., 89397, 22 juin 1896, Geigy.
(5) D. R. P., 90486, 24 sept. 1896, Geigy.

D'après l'autre, le groupe SO^3H s'anhydrise avec l'OH du carbinol produit au moment de l'oxydation, et donne une liaison sultonique.

$$\begin{array}{c} | \\ C_6H_4 - C - C_6H_4 - Az\langle {R \atop R} \\ \diagdown \quad \diagup O \\ SO^2 \end{array}$$

La première de ces deux hypothèses permet de donner la formule quinonique au colorant, mais ne fait pas comprendre la résistance aux alcalis ; la seconde l'explique, dans une certaine mesure, car on conçoit que la liaison sultonique puisse offrir une résistance particulière à la saponification, mais elle n'est pas conciliable avec la formule quinonique ; au contraire, elle est en harmonie avec les vues de M. A. Rosenstiehl sur la constitution des colorants du triphénylméthane, car le radical acide lié au carbone serait, dans ce cas, le groupe SO^2O. On voit, par ce qui précède, que la détermination du rôle du groupe sulfo dans les colorants ortho-sulfonés aurait une grande importance dans la discussion de la constitution des colorants du triphénylméthane.

La maison Geigy, qui exploite cette nouvelle série de colorants orthosulfonés, a successivement breveté les réactions suivantes : condensation avec les amines tertiaires de la métachlor-orthosulfobenzaldéhyde (1) : $C_6H_3(CHO)(SO^3H)(Cl)$ et de la disulfobenzaldéhyde (2) : $C_6H_3(CHO)(SO^3H)(SO^3H)$

nitration des leucobases obtenues avec ces deux dernières aldéhydes et l'éthyl (ou méthyl) benzylaniline sulfonée. Les leucobases ainsi obtenues sont donc trisulfonées et mononitrées ; elles donnent par oxydation des verts purs résistant aux alcalis (3).

On a également condensé la benzaldéhyde orthosulfonée métanitrée avec les amines tertiaires (4). Les leucobases sont probablement différentes de celles du précédent brevet, car le groupe nitro n'occupe sans doute pas la même position.

Enfin, l'orthochlorbenzaldéhyde a été condensée avec les amines tertiaires (5). Les matières colorantes dérivant des leucobases orthochlorées ainsi produites sont moins intéressantes que les colorants orthosulfonés, car elles n'offrent qu'une très faible résistance aux alcalis.

Signalons un colorant triorthochloré obtenu en condensant, en milieu sulfurique, la diméthyl-p-amidobenzaldéhyde orthochlorée avec la diméthylaniline métachlorée ; on obtient une leucobase de constitution

$$CH \equiv \left(C_6H_3(Cl) - Az\langle {CH^3 \atop CH^3} \right)^3$$

qui, par oxydation, fournit un colorant qui teint la laine sur bain neutre en bleu pur et sur bain acide en un bleu plus verdâtre (6). Le même colorant teint le coton mordancé au tannin en nuances bleu-vert.

Enfin, les dérivés alcoylés de la phényl β-naphtylamine ont été condensés avec la tétraméthyldiamidobenzophénone, en présence d'oxychlorure de phosphore. Les colorants obtenus sont de la classe du diphénylnaphtylméthane ou du triphénylméthane, la condensation pouvant se faire dans le noyau benzénique ou dans le noyau naphtalénique. Les colorants obtenus avec l'éthyl (ou méthyl) phényl β-naphtylamine et la tétraméthyldiamidobenzophénone (7) sont sulfo-conjugués avec l'acide sulfurique fumant ou la chlorhydrine sulfurique ; ils teignent la laine en violet-bleu.

On obtient un colorant, sans doute analogue aux précédents, en chauffant :

27 p.	tétraméthyldiamido benzophénone	80 p.	acide sulfurique concentré
22	phényl β naphtylamine	30	alcool méthylique

(1) D. R. P., 91818, 24 sept. 1896 ; Geigy.
(2) D. R. P., 91135, 5 nov. 1896 ; Geigy.
(3) D. R. P., 93701, 8 avril 1897 ; Geigy.
(4) D. R. P., 94504, 24 mai 1897 ; Geigy.
(5) D. R. P., 94126, 5 nov. 1896 ; Geigy.
(6) D. R. P., 96771, 12 oct. 1896 ; Actiengesellschaft.
(7) D. P. A., C. 6210, 7 janv. 1897, Sandoz Cie.

pendant vingt-quatre heures, dans un appareil à reflux. Le colorant obtenu est sulfoconjugué à 70-80° au moyen de l'acide sulfurique à 66° B. (1).

On peut condenser de la même manière les méta-oxydialphylamines, comme la m-oxyphényl-tolylamine ; on prend par exemple :

41 cétone de Michler
30 m-oxyphényl-p-tolylamine
96 acide sulfurique 66°.

On chauffe deux ou trois heures à 120-130°, puis on coule sur de la glace. L'excès de cétone est enlevé par lavage à l'acide étendu ; on sèche, sulfo-conjugue au-dessous de 40° et fait le sel de sodium. C'est un colorant violet-bleu teignant la laine en bain acide.

Nous avions parlé l'année dernière d'une méthode générale de préparation des fuchsines, consistant à traiter par des réducteurs les p-nitrodiamidotriphénylméthanes de façon à former des hydroxylamines substituées, qui, sous l'influence des acides, se transposent de la manière suivante :

$$\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\!\!>Az-C_6H_4-CH=(R)^2 \longrightarrow AzH^2-C_6H_4-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=(R)^2$$

M. Prud'homme, à qui l'on doit cette réaction, a poursuivi ses études sur les p-nitrodiamido-triphénylméthanes. Il a observé que, dans l'action d'un mélange de soude étendue et d'alcool sur le p-nitrodiamidotriphénylméthane, il se forme deux composés isomères, cristallisables, dont l'un est jaune et l'autre rouge foncé. Leur constitution serait :

$$A{=}C(-OH)-C_6H_4-AzO \quad \text{et} \quad A{=}C\!<\!\!\!-C_6H_4-O.Az.OH \text{ (cycle)} \qquad A = C^6H^4.Az\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

Ces deux corps se distinguent nettement : dans les acides, le corps rouge se dissout aussitôt en un bleu qui passe au vert-jaune ; dans les mêmes conditions, le corps jaune donne une solution incolore qui, sous l'action de la chaleur, devient vert-jaune. Tous deux, par réduction en milieu alcalin ou acide, donnent le violet tétraméthylé :

$$Cl-C=A^2 \quad (C\text{ lié à } C_6H_4-AzH^2)$$

M. Prud'homme a étudié l'action des réducteurs sur la fuchsine ; en employant la poudre de zinc et un acide, il a constaté deux degrés de réduction bien distincts : à froid, la solution de fuchsine se décolore mais se recolore à l'air rapidement, sans cependant revenir à l'intensité primitive ; à chaud, la décoloration se produit également, mais la solution décolorée ne se recolore à l'air que très lentement. Pour expliquer ces faits M. Prud'homme émet l'hypothèse que le premier degré de réduction correspond à la formation d'un composé :

$$Cl.C \equiv (C^6H^4AzH^4)^3$$

tandis que le deuxième degré de réduction conduirait à la leucobase véritable :

$$H.C \equiv (C^6H^4AzH^2)^3$$

Dans la série du vert malachite, M. Nœlting a réalisé une nouvelle synthèse qui permet de préparer des colorants orthohydroxylés (2). En traitant l'anilide de l'acide salicylique

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO.AzH.C^6H^5\\-OH\end{matrix}$$

(1) D. R. P., 94500, 17 mai 1897, J. Meyer. — (2) *Ber.*, 30, 2588 ; Nœlting.

par l'oxychlorure de phosphore en présence de diméthylaniline, il a obtenu directement un vert identique avec le vert malachite orthohydroxylé, préparé il a quelques années par O. Fischer (1).

La réaction est probablement la suivante :

$$3\ C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO.AzH.C^6H^5 \\ \diagdown OH \end{matrix} + 6\ C^6H^5Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + POCl^3$$

$$= 3\ C^6H^4 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup \left(C^6H^4Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \right)^2 \\ \diagdown AzH.C^6H^5 \end{matrix} + P^2O^5 + 6\,HCl$$
$$\quad \diagdown OH$$

puis

$$C^6H^4 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup \left(C^6H^4Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \right)^2 \\ \diagdown AzH.C^6H^5 \end{matrix} + 2HCl = C^6H^4 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup C^6H^4 = \overset{Cl}{\overset{|}{Az}} \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \\ \diagdown C^6H^4Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \end{matrix} + AzH^2.C^6H^5.HCl$$
$$\diagdown OH \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown OH$$

Le rendement est de 90 % de la théorie.

Cette réaction n'est pas particulière à l'anilide de l'acide salicylique. Les deux anilides

$$C^6H^3 \begin{matrix} - CO.AzH.C^6H^5 \\ - OH \\ - CH^3 \end{matrix} \quad \text{et} \quad C^{10}H^6 \begin{matrix} - CO.AzH.C^6H^5 \\ - OH \end{matrix}$$

donnent, dans les mêmes conditions, directement des colorants verts. Dans ces réactions, l'hydrogène imidique des anilides n'entre pas en réaction. On sait, en effet, que la benzanilide non substituée donne avec $POCl^3$ et la diméthylaniline une auramine de constitution :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C = Az.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4.Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \end{matrix}$$

ce qui prouve que le dérivé chloré intermédiaire

$$C^6H^5.CCl^2.AzH.C^6H^5$$

se transforme en

$$C^6H^5.CCl = AzC^6H^5 + HCl$$

tandis que, dans la réaction qui nous occupe, le dichlorure

$$C^6H^5 \begin{matrix} \diagup CCl^2.AzH.C^6H^5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

est plus stable et agit normalement sur l'amine tertiaire.

MM. Haller et Guyot (2) ont étudié l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le tétraméthyl-diamido-triphénylméthane orthocarboxylé, en présence de diméthylaniline. Ils ont obtenu un composé possédant, comme les dérivés de l'anthranol, la propriété de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré en rouge, et ils lui donnent la constitution

$$\begin{matrix} C^6H^4Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \\ | \\ C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{matrix} C^6H^3.Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \\ | \\ OH \end{matrix}$$

(1) *Ber.*, 14. 2522 ; O. Fischer. — (2) *Soc. chim.*, Nancy, 17, 2, 97, Haller et Guyot.

qui est celle d'un *tétraméthyldiamidophénylanthranol*. Ce composé est différent de la leucobase du *vert phtalique* de O. Fischer pour laquelle ce savant avait proposé la formule précédente. Le composé obtenu par MM. Haller et Guyot s'oxyde en solution aqueuse en un bleu intense qui disparait peu à peu à froid et rapidement à chaud. Ce colorant est, d'après les auteurs :

$$\begin{array}{ccccc} Cl & & & & C^6H^4Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^3Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & CO & \diagup & \end{array}$$

La décoloration est le résultat de l'hydrolyse : régénération de HCl et formation d'oxanthranol (tétraméthyldiamidophénylé) :

$$\begin{array}{ccccc} OH & & & & C^6H^4.Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^3.Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & CO & \diagup & \end{array}$$

Le vert phtalique avait été obtenu par O. Fischer en faisant agir le chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc. Ce vert se formait dans cette réaction en très faible quantité. MM. Haller et Guyot, ayant constaté que le tétrachlorure de phtalyle agit sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium en donnant du diphénylanthrone

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^5 & \diagdown & & \diagup & C^6H^5 \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^4 \\ & \diagdown & CO & \diagup & \end{array}$$

ont supposé que le vert phtalique devait avoir une constitution semblable et que sa production au moyen du chlorure de phtalyle était due probablement au tétrachlorure, qu'il renferme [1]. En faisant agir le tétrachlorure de phtalyle sur la diméthylaniline en dissolution dans le sulfure de carbone et en présence de chlorure d'aluminium, ils ont effectivement préparé ce vert phtalique avec un rendement satisfaisant. La constitution de ce colorant serait donc :

$$\begin{array}{ccccc} \begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}\rangle Az.C^6H^4 & & & & C^6H^4Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ C^6H^4 & \diagup & & \diagdown & C^6H^3Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ & \diagdown & CO & \diagup & \end{array} \cdot (HCl)$$

Le monochlorhydrate est soluble dans l'eau en un vert plus bleu que le vert malachite ; les acides font virer cette solution au jaune orange ; les sels polyacides cristallisent bien et sont dissociés par l'eau. La leucobase fond à 235-236° point de fusion donné par O. Fischer pour la leucobase du vert phtalique.

Remarquons néanmoins que la constitution précédente est peu conciliable avec les propriétés du colorant qui sont très voisines de celles des dérivés du triphénylméthane, et que la constitution suivante

$$\begin{array}{ccc} & C^6H^4.Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} & \\ & | & \\ C^6H^4 - & C & - C^6H^4.Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ | & \diagdown Cl & \\ CO.\ C^6H^4.\ Az\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} & & \end{array}$$

qui donnerait les mêmes chiffres à l'analyse, fait beaucoup mieux comprendre la similitude du vert phtalique et du vert malachite. Cette constitution est d'ailleurs envisagée aussi par les auteurs [2].

(1) *Bull. Soc. chim*, XV, 989 ; Haller et Guyot. — (2) *Bull. Soc. chim.*, XV, 990 ; Haller et Guyot.

Parmi les *Rhodamines*, nous avons à signaler celles que l'on obtient en employant, au lieu d'anhydride phtalique, les acides *méta-alcoyloxyphtaliques* [1] comme par exemple :

CO
O
— CO
O.CH^3

que l'on condense avec le diméthyl m-amidophénol. La rhodamine obtenue est ensuite sulfoconjuguée. Nous ignorons si ces rhodamines présentent quelque avantage sur celles obtenues avec l'anhydride phtalique non substitué.

On a préparé aussi des rhodamines sulfoconjuguées en condensant l'anhydride phtalique avec le produit de l'action du pyrosulfate d'ammonium sur les *métamidophénols alcoylés* [2]. Les groupes sulfos se trouvent alors dans le noyau du m-amidophénol et très probablement en ortho vis-à-vis du groupe amino. Il est à présumer que les rendements ne sont pas très satisfaisants.

La maison Meister, Lucius et Brüning a observé que les dialcoylrhodamines symétriques peuvent être sulfoconjuguées. Elle a appliqué cette réaction [3] aux mêmes rhodamines alcoylées dans le carboxyle, et a obtenu les anisolines sulfoconjuguées qui doivent être du type

H, R > Az — O — = Az < H, R
Cl
SO^3H C SO^3H
— CO.OR

En traitant le chlorhydrate de la diéthyl [4] ou de la tétraéthylrhodamine [5] par l'oxychlorure de phosphore, puis par la diéthylamine, on obtient des dérivés de la forme

R, R > Az — O — = Az < R, R
Cl
C
— CO.Az < C^2H^5, C^2H^5

Enfin, on a préparé différentes rhodamines mixtes en condensant par exemple [6].

1 mol. anhydride phtalique avec { 1 mol. éthylbenzyl m. amidophénol
1 mol. de diéthyl ou diméthyl ou monoéthyl ou monométhyl m. amidophénol [7].

L'introduction du benzyle dans ces dérivés en rend la sulfonation plus facile ; l'acide à 66° Bé suffit à chaud ; l'acide fumant sulfoconjugue à froid.

D'autres rhodamines mixtes ont été obtenues [8] en condensant :

1 mol. anhydride phtalique avec { 1 mol. m. oxyphényl o. tolylamine
1 mol d'un autre m. amidophénol ou de résorcine.

(1) D. R. P. 91604, 19 nov. 1896 ; P. Fristsch.
(2) D. P. A. B. 16887, 8 avril 1897 ; H. Baum.
(3) D. R. P. 94398, 6 mai 1897 ; Meister.
(4) D. R. P. 94854, 13 mai 1897 ; Meister.
(5) D. R. P. 94237, 13 mai 1897 ; Meister.
(6) D. P. A. b. 19965, 12 juillet 1896 ; Badische.
(7) D. P. A. b. 20729, 23 sept. 1897 ; Badische.
(8) D. P. B. g. 10740, 22 juillet 1897 ; Badische.

Ces colorants deviennent solubles dans l'eau, lorsqu'on les chauffe avec les acides même étendus.

Nous pouvons considérer comme analogues aux rhodamines les matières colorantes obtenues au moyen de l'aldéhyde benzoïque o-sulfoconjuguée et des diméthyl ou diéthyl m-amidophénols (1). On forme d'abord un produit de condensation en faisant bouillir la solution aqueuse acide de l'o-sulfobenzaldéhyde avec du dialcoyl m-amidophénol ; on obtient la leucobase suivante :

R, R > Az — OH HO — Az < R, R
CH
— SO^3H

On évapore le tout à sec ; on pulvérise et introduit dans l'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à 135-140°. Cette opération a pour but de provoquer l'anhydrisation entre les deux OH

R, R > Az — O — Az < R, R
CH
— SO^3H

Enfin, on oxyde par le chlorure ferrique à chaud (80–90°). Quand on emploie le diéthyl m-amidophénol, on obtient une matière colorante rouge bleuté. Cette substance est à peine soluble dans l'eau froide, difficilement soluble dans l'eau chaude, mais facilement soluble dans l'alcool. Ces propriétés étaient au moins inattendues, car les matières colorantes vert-bleu dérivant de l'o-sulfobenzaldéhyde et des amines tertiaires qui ne diffèrent de celle-ci que par l'oxygène pyronique en moins, sont très solubles dans l'eau ; il en est de même de la Rhodamine ordinaire renfermant un COOH au lieu d'un SO^3H. On était donc en droit de supposer que la rhodamine de l'o-sulfobenzaldéhyde serait également soluble dans l'eau. On peut déduire de cette remarque que le groupe SO^3H ne joue pas dans le colorant le même rôle que le groupe COOH dans la rhodamine.

On a préparé une fluorescéïne en chauffant à 160° pendant trois ou quatre heures (2) :

44 p. de dirésorcine (p. 1. 219)
15 p. anhydride phtalique
18,5 p. de $ZnCl^2$.

Le colorant obtenu teint la laine en rouge bleuté vif et donne des laques avec les sels de chrome. Les proportions indiquées ci-dessus correspondent à une mol. d'anhydride phtalique pour deux mol. de dirésorcine.

D'autres phtaléines ont été obtenues en traitant les dérivés nitrés, nitro chlorés ou sulfonés de la fluorescéïne par l'ammoniaque ou les amides primaires grasses ou aromatiques (3). On mélange par exemple :

10 p. dinitrofluorescéïne
10 p. d'eau
7,5 p. ammoniaque à 24 %

La masse s'échauffe d'elle-même à 40-50°. Les colorants obtenus teignent la laine en jaune pur, rappelant la tartrazine ; ils sont cependant moins solides à la lumière. Il est assez difficile de se faire une idée précise de la constitution de ces colorants. D'après M. F. Reverdin (4) ils sont probablement du type

C < $C^6H^2.(AzO^2).OH$ > AzH
$C^6H^2.(AzO^2).OH$
$C^6H^4.CO.O$

(1) D. R. P. 90487, 24 sept. 1896 ; Geigy. — (2) D. R. P. 90341, 7 sept. 1896 ; Bayer et Cie.
(3) D. R. P. 89400, 2 juin 1896 ; Meister. — (4) *Berichte* 30, p. 332 ; F. Reverdin.

Une réaction analogue peut être effectuée avec la dinitrofluorescéïne et l'aniline ; mais, dans ce cas, il est nécessaire de chauffer à 120°.

MM. Haller et Guyot ont publié un travail intéressant sur le chlorure de fluorescéïne nitré. Ce dérivé chloro-nitré, traité par les amines grasses ou aromatiques, donne des nitro-rhodamines de basicité faible ; les sels ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide. Les dérivés aminés correspondants sont des colorants bleu intense, mais très sensibles aux acides même étendus qui les font virer au rouge. Ces colorants amidés ne possèdent pas la fluorescence des rhodamines. M. Nietzki, continuant ses remarquables travaux sur les phtaléïnes, a constaté (1) que l'éther de la phénolphtaléïne

OH — C_6H_4 — CH — C_6H_4 — OH
|
C_6H_4 — $CO.OC^2H^5$

ne s'oxyde pas régulièrement comme le dérivé correspondant de la fluorescéïne ; mais, par contre, son dérivé tétrabromé donne, par oxydation en milieu alcalin au moyen du ferricyanure de potassium, un colorant bleu dont l'acide est incolore. La solution décolorée par l'acide acétique teint la soie en bleu. Ce colorant dont la constitution est probablement :

O = (Br²) = C — (Br²) — OH
|
C_6H_4 — $CO.OC^2H^5$

donne par alcoylation un diéthyl-éther quinoïde, jaune soufre, insoluble dans les alcalis, qui, chauffé avec l'acide sulfurique étendu se transforme par saponification en dérivé lactonique

HO — (Br²) — C — O — (Br²) — OC^2H^5
| \
C_6H_4 — CO

dont les solutions alcalines sont incolores.

Dans notre dernière revue, nous avons mentionné la transformation des fluorescéïnes substituées en céruléines. La di et la tétrabromfluorescéïne ont été traitées par l'acide à 66° B. en présence d'acide borique à haute température (240-250°) ; les colorants obtenus teignent la laine chromée en vert (2) et appartiennent sans doute aussi à la classe des céruléïnes.

Nous terminerons ce chapitre en parlant des produits, de condensation de la saccharine avec les phénols. Ces produits que MM. Monnet et J. Kœtschet ont appelé *saccharéïnes* (3), se rapprochent en effet par leurs propriétés des phtaléïnes. La saccharine se condense avec les phénols d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO \\ SO^2 \end{cases} AzH + 2\,C^6H^5.OH = H^2O + C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{cases} \\ SO^2 \end{cases} AzH$$

(1) B. 30, 181 ; Nietzki.
(2) D. P. A. b. 20014, 19 août 1897 ; Badische.
(3) *Bull. Soc. chim.* 17, p. 690 ; Monnet et J. Koetschet.

La saccharéine du phénol est soluble en rouge dans les alcalis, celle de la résorcine se dissout en jaune avec une fluorescence verte intense. Toutes deux donnent un dérivé triacétylique. Sous l'action des acides minéraux concentrés, les saccharéïnes subissent la transformation suivante :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup C^6H^3.OH \diagdown \\ \diagdown C^6H^3.OH \diagup \end{matrix} O \\ \diagdown SO^2AzH \end{matrix} + H^2O = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup C^6H^3.OH \diagdown \\ \diagdown C^6H^3O.H \diagup \end{matrix} O \\ \diagdown SO^2O \end{matrix} + AzH^3.$$

Les nouveaux composés obtenus sont dénommés *sulfuréïnes*.

En condensant la saccharine avec le diméthyl m-amidophénol, on obtient un colorant analogue à la rhodamine.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup C^6H^3\,Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \\ \diagdown C^6H^3.Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \end{matrix} \!\!>O \\ \diagdown SO^2AzH \end{matrix}$$

La sulfuréïne correspondante est probablement identique avec le colorant obtenu au moyen de l'o-sulfobenzaldéhyde et du diméthyl m-amidophénol. Les rhodamines en solutions diluées supportent presque sans modification l'addition d'un excès d'alcali ; les sacchaféïnes, dans les mêmes conditions, se décolorent complètement, mais les sulfuréïnes résistent aux alcalis. Si l'on acétyle la saccharéïne du diméthyl m-amidophénol, la solidité aux alcalis est comparable à celle de la rhodamine ou de la sulfuréïne ; il faut une ébullition prolongée avec une solution alcoolique d'alcali pour obtenir la décoloration : le groupe acétyle est alors éliminé. Si l'on éthyle au lieu d'acétyler, on n'obtient pas la résistance aux alcalis. La constitution probable des saccharéïnes ne peut rentrer dans la théorie de la constitution quinonique des colorants du triphénylméthane. Il faudrait pour cela admettre la formule suivante :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup C^6H^3 - Az \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} \\ \diagdown\!\!\diagdown C^6H^3 = Az \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Cl \end{matrix} \!\!>O \\ \diagdown SO^2AzH^2 \end{matrix}$$

qui est infirmée par le fait qu'il a été impossible d'acétyler l'éthyl saccharéine ou d'obtenir un dérivé diacétylé ou dialcoylé.

2° Thiazines, oxazines.

Dans cette série, on a fait réagir les dérivés *thiosulfonés* de la para-amino diméthyl et diéthylaniline sur la *disulfo-α-dinaphtyl métaphénylènediamine* en présence d'oxydants. Les colorants obtenus sont des bleus et bleu-violet teignant la laine sur bain acide [1]. On a condensé les mêmes dérivés thiosulfonés avec

AzH², — OH, SO³H (noyau naphtalénique) AzOH, = O, SO³H (noyau naphtalénique)

Dans le premier cas, on fait intervenir un oxydant; dans le cas du nitroso on chauffe simplement les deux composés en solution acétique ou aqueuse [2].

La p-amido diméthylaniline thiosulfonée a été condensée également avec le *sulfodinitro α-naphtol* (jaune S) [3] et avec le *diimido α-naphtol sulfoné* [4]. Ces condensations se font dans la glycérine à 130-140° ; il y a production de matières colorantes bleues.

Enfin en oxydant une paradiaminethiosulfonée ou le mercaptan correspondant avec les $\alpha_1\beta_1$ *dioxynaphtaline* ou α_1 *amino* β_1 *naphtol sulfonés*, on forme un *oxynaphtindo-phénol thio-*

(1) D. R. P. 90275, 7 sept. 1896; Dahl et Cie.
(2) D. P. A. B. 15308, 2 nov. 1896 ; Badische.
(3) D. R. P. 94502, 20 mai 1897 ; Meister.
(4) D. R. P. 95738, 2 sept. 1897 ; Meister.

sulfoné qui, traité par les acides minéraux, se transforme en colorant bleu (1). On obtient par exemple :

SO^3H Az CH^3 Az CH^3 S.SO^3H O → SO^3H Az CH^3 Az CH^3 S O

Plusieurs colorants oxaziniques dont nous avions dit quelques mots dans nos revues précédentes, sont aujourd'hui dans le commerce. Mentionnons les *Verts d'alizarine* G et B (Dahl) obtenus par condensation de la β naphtoquinone sulfonée avec le 1 amino 2 naphtol 6 sulfoné ou le 2 amino 1 naphtol 4 sulfoné en milieu alcalin à chaud (2). Ces colorants teignent la laine chromée en vert; ils possèdent les constitutions suivantes :

O — OH O Az SO^3H O — OH O Az — SO^3H

L'*Indigo gallanilique* (Durand et Huguenin) est obtenu en chauffant avec l'aniline le produit de condensation du chlorhydrate de nitroso diméthylaniline et de la tannanilide. Le sel ammoniacal de ce produit sulfoconjugué est l'*Indigo gallanilique P* (3). Ce dérivé sulfoconjugué peut être facilement nitré ; le mononitro est le *Vert gallanile* (Durand) (4), dont la constitution est, d'après G. Schultz :

Az.C^6H^3 SO^3H AzOH CH^3 Az CH^3 O = O Az CO.AzH.C^6H^5

Le *Vert solide M* (Durand) (5) est l'un des colorants que l'on obtient par l'action de l'aniline sur la Muscarine dont nous rappelons ici la formule :

Az HO — O — = Az CH^3 CH^3 Cl

(1) D. P. A. B. 18.805, 6 mai 1897 ; Badische.
(2) D. R. P. 82.097, 19 janvier 1895, 82.740, 18 février 1895 ; Dahl Cie.
(3) D. R. P. 56.991, 1er juillet 1890 ; *Brevet franc.* 199.850 ; Durand et Huguenin.
(4) D. R. P. 86.415,21 oct. 1895 ; *Brevet franc.* 251.086 ; Durand et Huguenin.
(5) D. R. P. 79.122, 19 janvier 1894 ; *Brevet franc.* 235.561 ; Durand et Huguenin.

Les *Phénocyanines* (Durand) sont des colorants provenant de la condensation de diverses oxazines avec la Résorcine (1).

On obtient la *Gallazine* II (Durand) en condensant la Gallocyanine avec le sulfo β naphtol de Schaeffer et oxydant ultérieurement.

Enfin, mentionnons les *Coréïnes* (Durand) résultant de l'action du chlorhydrate de dialcoylamidoazo benzol sur l'acide gallamique (2). La *Coréïne 2R* obtenue au moyen du diéthylamidoazobenzol est un bleu facilement soluble dans l'eau ; elle a pour constitution :

Cl HO
C^2H^5 O
Az = OH
C^2H^5
Az
CO.AzH^2

et correspond au bleu de Gallamine (Geigy). Les *Coréïnes AR et AB* sont obtenues en faisant agir l'aniline sur les Coréïnes que nous venons de mentionner et sulfoconjuguant ensuite (3).

3° Azines, Safranines, Indulines.

On a préparé de nouvelles azines par condensation de la *Phénanthrènequinone* avec la *périoxy* α_1 β_1 *diamidonaphtaline* ou avec ses dérivés sulfonés (4) :

HO — HO —
CO H^2Az — = C = Az — + $2H^2O$.
\+
CO H^2Az — C = Az —

On peut remplacer la perioxynaphtylènediamine par la Naphtylènediamine α_1 β_1 bisulfonée en α_2 β_3, α_2 β_4 ou β_2 α_4 ; ces produits de condensation sulfoconjugués sont fondus avec la soude caustique pour la transformation des SO^3H en OH ; le produit résultant de cette fusion peut être sulfoconjugué à nouveau (5). La condensation dont nous venons de parler est analogue à celle qui donne naissance à la *Flavinduline* ; celle-ci s'obtient, en effet, au moyen de la Phénanthrènequinone et de l'o-amido diphénylamine en milieu acétique (6). Sa constitution est :

— C = Az
— C = Az
Cl

Par oxydation de la dinaphtylmétaphénylènediamine disulfonée avec des paradiamines (7) telles que la paraphénylènediamine, la paramidodiméthylaniline, la paramidobenzylaniline, on a préparé des colorants aziniques bleus pour laine (8) analogues à la *Naphtazine* (9) qui est obte-

(1) D. R. P. 77 452, 18 juin 1894 ; Durand et Huguenin.
(2) D. R. P. 76.937, 19 avril 1894 ; Durand et Huguenin.
(3) D. R. P. 80 434, 29 nov. 1894 ; Durand et Huguenin.
(4) D. R. P. 90.212, 3 sept. 1896 ; Badische.
(5) D. R. P. 90.213, 3 sept. 1896 ; Badische.
(6) D. R. P. 79.570, 11 octobre 1894 ; Badische.
(7) D. P. A. F.8874, 11 juin 1896 ; Meister.
(8) D. P. A. F. 8560, 16 juillet 1896 ; Meister.
(9) D. R. P. 77.227, 30 nov. 1893 ; Dahl Cie.

nue, comme on sait, par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le dérivé disulfoné de β dinaphtyl m-phénylènediamine et qui possède la formule :

$C^{10}H^7.Az$ — Az — Az — $Az(CH^3)^2$ HCl ; $C^{10}H^7$

Comme condensations des nitroso ou des amidoazo avec les diamines, on a breveté l'action de la nitrosodiméthylaniline et de la benzol-azo-diméthylaniline sur (1) :

$Az(CH^3)^2$ — $AzH.C^{10}H^7$ — CH^3

ainsi que l'action de la nitroso monobenzyl-o-toluidine ou de la benzol-azo-monobenzyl-o-toluidine sur la m. aminodiméthyl p. toluidine. On obtient dans ce cas un rouge basique (2).

Enfin, la même réaction a été appliquée à différents amidoazoïques (benzol-azo-diméthyl ou diéthylaniline, etc...) et aux diamines du type :

CH^3 — AzH^2 — $Az(H)(R)$

Ces diamines s'obtiennent par alcoylation de la m. toluylène diamine. En faisant agir l'aniline, par exemple, sur la m-toluylènediamine, le groupe AzH^2 en para vis-à-vis du CH^3 se phényle le premier. Lès colorants obtenus sont basiques, solubles dans l'eau et désignés sous le nom de *Rhodulines* ; ils peuvent être considérés comme des safranines asymétriquement alcoylées (3).

On a cherché à modifier les propriétés des safranines en leur appliquant quelques réactions propres aux amines primaires. Ainsi, on a traité les safranines alcoylées dans un seul AzH^2 par les aldéhydes et les cétones, et ces produits de condensation ont été oxydés. La diméthyl et la diéthyl safranine asymétriques, ont été chauffées avec la nitrobenzine, la glycérine et l'acide sulfurique ; ou bien, elles ont été traitées par la paraldéhyde en présence d'un acide, et le produit de condensation obtenu a été oxydé en milieu alcalin ou acide (4). On a employée aussi la formaldéhyde (5) ; on chauffe au bain-marie :

100 diméthyl safranine asymétrique
200 HCl
100 formaldéhyde à 40 °/₀.

La solution devient vert-noir; on étend d'eau et oxyde avec du bichromate de soude, on filtre et on précipite par le chlorure de zinc. Le colorant est un violet.

Les travaux purement scientifiques concernant les safranines ont été si importants que nous jugeons utile de les résumer brièvement. On sait que les safranines s'obtiennent en chauffant les Indamines avec les amines primaires ou en oxydant ensemble une molécule d'une paradiamine, dont un AzH^2 est libre, avec deux molécules d'amines dont l'une doit être primaire. Ce deuxième mode de formation est semblable, car il y a d'abord production d'une Indamine.

(1) D. P. A. F. 8560, 17 juillet 1896 ; Meister.
(2) D. R. P. 90.596, 1er octob. 1896 ; O. N Witt.
(3) D. R. P. 92.014, 17 décemb. 1896 ; Bayer et Cie.
(4) D. R. P. 94.238, 17 mai 97 ; Meister.
(5) D. R. P. 94.855, 17 mai 1897 ; Meister.

Witt avait donné à la Phénosafranine, obtenue par oxydation d'une mol. de paraphénylènediamine et de deux mol. d'aniline, la constitution suivante :

dans laquelle les deux groupes AzH^2 sont situés asymétriquement. Cette formule explique bien les conditions que doivent remplir les amines destinées à entrer en réaction ; la paradiamine doit avoir un AzH^2 primaire pour fournir l'un des Az aziniques, l'une des monoamines peut être primaire, secondaire ou tertiaire non substituée en para, afin de permettre la formation de l'Indamine ; l'autre monoamine doit être exclusivement primaire pour fournir le second Az azinique.

Cette constitution semblait donc admise, lorsqu'il y a quelques années, la formule proposée autrefois par Bernthsen

fut de nouveau prise en considération.

L'étude de la constitution de la safranine a donc été reprise, et dans ces trois dernières années, MM. O. Fischer, Hepp, Jaubert, Kehrmann, Nietzki, ont fourni des observations du plus haut intérêt. Dans cette étude, trois questions ont été envisagées : 1° la position des groupes AzH^2. 2° les safranines sont-elles des dérivés ammoniums ? 3° les safranines sont-elles ortho ou paraquinoïdes ?

M. Jaubert a préparé, par condensation de la nitrosodiméthylaniline avec les monoalcoyl m-amido phénols, des matières colorantes ayant toutes les propriétés des safranines (1). Ces colorants ne peuvent répondre qu'au type suivant :

car R, pouvant être CH^3 ou C^2H^5, ne peut intervenir dans la formation de la chaîne fermée.

Le même chimiste a préparé par l'action de la nitroso-aniline sur la trinitro-m-amido diphénylamine une phénosafranine trinitrée :

(1) *Berichte* 28 p. 270 ; Jaubert.

qui ne peut avoir que la constitution symétrique. Enfin [1] par oxydation de la monométhyl-m-toluylène diamine avec la p-phénylènediamine, M. Jaubert a obtenu une safranine qui doit être de la forme

CH³ — Az — AzH — AzH² — Az — CH³

car l'Indamine formée dans la première phase de la réaction ne peut avoir que l'une des deux constitutions suivantes :

CH³ Az AzH H Az AzH² CH³ ou Az CH³ AzH² H Az AzH CH³

qui toutes deux conduisent à un dérivé symétrique.

Un autre argument, également décisif, a été apporté par Nietzki [2].

La métamido diphénylamine donne, par oxydation avec la paraphénylènediamine, la phénosafranine ; oxydée en présence de p-amidodiphénylamine, la même métamido diphénylamine donne la Mauvéïne. Cette dernière réaction peut être interprétée de deux manières :

AzH² AzH² AzH AzH.C⁶H⁵ — I

ou

AzH.C⁶H⁵ AzH² AzH² AzH — II

De même la diphénylmétaphénylènediamine, oxydée en présence de p-phénylènediamine peut donner deux réactions distinctes :

AzH² C⁶H⁵.Az.H Az.H AzH² — III

ou

AzH² AzH² C⁶H⁵AzH Az — IV

(1) *Ber*. 28.1578 ; Jaubert. — (2) *Ber*. 29. 1444 ; Nietzki.

En examinant ces formules, on voit que I et III conduisent à des résultats identiques, II et IV à des résultats différents. Or, I et III correspondent à l'hypothèse de la constitution symétrique. Celle-ci se trouvera donc vérifiée si les composés obtenus dans ces deux réactions sont identiques ; elle sera infirmée si les colorants obtenus sont différents.

L'expérience ayant montré qu'en oxydant la m-amidodiphénylamine et la p-amidodiphénylamine d'une part, la diphénylmétaphénylènediamine et la p-phénylènediamine, d'autre part, on obtenait le même colorant, celui-ci ne peut avoir que la constitution donnée par I ou III, et la constitution symétrique de la safranine est démontrée.

Le véritable mode de groupement des atomes d'azote est donc donné par la formule autrefois proposée par Bernthsen :

Az
AzH² Az AzH²
Cl

Mais cette formule ne pouvait être admise, dans son ensemble, sans discussion. En effet, l'existence de deux groupes AzH^2 dans la molécule n'était pas prouvée. Nietzki et Otto, par l'action de l'acide nitreux sur la safranine, n'avaient pas démontré la formation d'un tétrazoïque ; ils avaient obtenu, par contre, nettement un diazoïque au moyen duquel ils avaient pu remplacer un AzH^2 par H. Le corps résultant de cette substitution, dénommé aposafranine par O. Fischer et Hepp., devrait être

Az
AzH² Az
Cl

Mais, dans les conditions usuelles, il ne semblait pas se diazoter ; en outre la base qui en dérive est anhydre et la base de la safranine elle-même avait donné à l'analyse des chiffres ne correspondant pas absolument avec la composition exigée pour un hydroxy-ammonium.

Ces considérations ont fait envisager les formules suivantes par MM. Jaubert, O. Fischer et Hepp :

Az — Az — AzH² — AzH HCl — C^6H^5 pour la safranine, et Az — Az — AzH HCl — C^6H^5 pour l'aposafranine.

Cette dernière se comporte en effet, comme une paraquinone simple : elle s'anilide, etc., sous l'action des amines, et, sous l'action des acides, elle donne l'aposafranon, le composé correspondant oxygéné, qui, lui aussi, s'anilide, fixe OH sous l'action de KOH, c'est-à-dire se comporte également comme un dérivé quinonique. La formule paraquinonique exclut, on le voit aisément, la formule ammonium.

Nietzki (1), en faveur de la formule ammonium, invoque la basicité extraordinaire de la safranine : son dérivé diacétylique est encore très basique, il donne de véritables sels, qu'on ne peut, en aucune manière, comparer aux composés que donnent certains dérivés quinoniques avec HCl ; (fluoresceïnes, *Ber.*, 28, 56) et, revenant sur la prétendue non diazotabilité de l'aposafranine montre que, sur ce point, on ne peut être affirmatif. Car, lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse d'aposafranine assez d'acide pour faire virer la corolation du rouge au vert, puis du nitrite de soude, la solution devient jaune. Cette solution, il est vrai, ne donne pas avec les phénols les colorations caractéristiques des diazoïques ; mais, additionnée de chlorure cuivreux, elle donne un dégagement d'azote : il ne peut donc y avoir qu'indécision.

(1) *Ber.*, 29, 1444 ; Nietzki.

D'autre part, on peut admettre que les bases de la safranine et de l'aposafranine perdent facilement H^2O aux dépens de l'hydroxyl-ammonium et d'un H de groupe AzH^2 pour donner :

Az — Az — AzH — AzH^2 ou Az — Az — AzH

ce qui expliquerait alors le manque d'exactitude rigoureuse des résultats analytiques.

En traitant l'aposafranine, dissoute dans l'acide sulfurique, par le nitrite de soude, Kehrmann (1) a obtenu une solution qui, additionnée d'alcool, donne un dégagement d'azote. Ce dégagement fini, le chlorure ferreux, ajouté à la solution, précipite un composé répondant à la formule :

$$C^{18}H^{13}Az^2Cl + FeCl^3.$$

On peut séparer le fer de cette combinaison au moyen du carbonate d'ammonium, en respectant le complexe $C^{18}H^{13}Az^2Cl$. Ce dernier se dissout dans l'eau en jaune rougeâtre. Cette solution traitée par l'ammoniaque devient rouge intense : il y a production d'aposafranine ; traitée par la diméthylamine, elle donne la diméthylaposafranine, violette ; la soude donne de l'aposafranon. Toutes ces réactions s'expliquent en donnant au composé $C^{18}H^{13}Az^2Cl$ la forme suivante

Az — Az — Cl — chlorure de phénazonium

car, étant orthoquinoïde, il se comportera comme la β-naphtoquinone, par exemple, fixant AzH^2 sous l'action de l'ammoniaque, et OH sous l'action de la soude.

En outre, l'aposafranine donne un dérivé acétylique encore basique (2). Le chlorure de l'acétylaposafranine, traité en solution alcoolique par l'ammoniaque, donne le chlorure de phénosafranine.

La transformation de l'acétylaposafranine en chlorure de phénosafranine sous l'action de l'ammoniaque conduit à la formule suivante pour l'acétylaposafranine :

Az — Az — Cl — AzH.Ac.

car, des trois autres possibles :

Az — Az — Cl — AzH.A (1) Az — Az — Cl — AzH.A (2) Az — Az — Az.A (3)

(1) *Ber.*, 29. 2316 ; Kehrmann. — (2) Ber, 30, 1565.

(1) ne permet pas de concevoir l'introduction de AzH^2 sous l'action de l'ammoniaque, le noyau quinoïde étant déjà substitué dans la place attaquable ; (2) ne justifie pas non plus cette réaction, et (3) donnerait une substitution dans le noyau quinoïde, ce qui conduirait à une amido-aposafranine, mais non à la phéno-safranine.

Faisons remarquer que, dans ce qui précède, il faut que l'acétylation de l'aposafranine produise une modification dans le mode d'échange des valences, car, le chlorure de phénazonium donnant de l'aposafranine sous l'action de l'ammoniaque, cette réaction doit s'écrire :

Az Az Cl C^6H^5 + AzH^3 = Az Az AzH^2 Cl C^6H^5 + H^2.

le groupe AzH^2 entrant dans le noyau quinoïde ; or, les propriétés de l'acétylaposafranine exigent qu'elle soit :

Az Az AzH.A Cl C^6H^5 tandis qu'elle devrait être : Az Az AzH.A Cl

Nous n'avons rien trouvé dans les remarquables travaux de Kehrmann concernant cette observation.

La formule de la safranine, d'après Kehrmann, serait donc :

Az Az AzH^2 AzH^2 Cl

Sous l'action des alcalis, le chlore est remplacé par OH puis il y a anhydrisation et production du dérivé paraquinoïde :

Az Az AzH AzH^2

Cette dernière interprétation est en partie conforme à celle de Nietzki. Ce savant fait remarquer cependant que la transformation d'un dérivé orthoquinoïde en un dérivé paraquinoïde produirait probablement un changement de coloration notable qu'on ne remarque pas dans l'action des alcalis sur les safranines. Il se déclare cependant rallié aux conclusions de Kehrmann.

Terminons ce résumé en mentionnant un récent et important travail de O. Fischer et Hepp [1] qui nous semble justifier les vues de Kehrmann sur la constitution des safranines.

(1) *Ber.*, 30, 1827 ; Fischer et Hepp.

L'aposafranon dissous dans $POCl^3$, traité par une mol. de PCl^5, donne un composé jaune rougeâtre $C^{18}H^{13}Az^2Cl^2$. Ses propriétés lui font attribuer la constitution suivante :

et non

Il donne des sels doubles, etc., et, traité par l'aniline, se transforme en phénylaposafranine dont la base et les sels sont violet-bleu.

Parmi les *Indulines*, mentionnons un procédé de préparation de la rosinduline qui consiste à chauffer pendant trois à quatre heures à 140–145 :

25 p. d'α-naphylamine
10 p. de Chlorhydrate d'α-naphylamine
16 p. d'o. nitrodiphénylamine sulfo
5 p de chlorure de zinc.

puis on sulfone le produit de la réaction (1).

On a préparé aussi une azine rouge basique en chauffant la benzolazo-α-naphtylamine β-monosulfonée avec de l'aniline et du chlorhydrate d'α-naphtylamine au bain-marie ; ce colorant doit être sans doute rangé dans la série des indulines.

Comme indulines parues sur le marché, mentionnons la *rosinduline* 2 G (Kalle) (2),

obtenue en chauffant avec de l'eau à 160-180° la phényl-rosinduline trisulfonée, et la *rosinduline* G (3) qui est le dérivé monosulfoné de la précédente :

Enfin, le *bleu foulon* (Kalle) (4) est un dérivé sulfoconjugué de

corps obtenu par fusion de la benzolazo-α-naphtylamine avec l'aniline et l'α-naphtylamine.

(1) D. P. A., 4425, 24 décemb. 1896 ; Actiengesellschaft.
(2) D. R. P., 67196, 7 janv. 1892 ; Kalle Cie.
(3) D. R. P., 72343, 27 juillet 1893 ; Kalle Cie.
(4) D. R. P., 62179, 7 déc. 1891 ; Kalle Cie.

IV. — Dérivés de l'anthracène

On sait qu'en réduisant la purpurine en solution alcaline au moyen du phosphore, on obtient de la *purpuroxanthine* :

En faisant la réduction en milieu faiblement alcalin, ou en milieu neutre ou faiblement acide, il se forme non plus de la purpuroxanthine, mais de la *quinizarine* :

En même temps, les groupes cétoniques sont réduits partiellement et à divers degrés ; ces produits de réduction sont des leucodérivés de la quinizarine, car, par oxydation, ils donnent facilement ce composé. De même, les polyoxyanthraquinones qui contiennent trois groupes OH, comme la purpurine, en 1,2 et 4 peuvent être transformés par réduction en dérivés moins hydroxylés ; on peut obtenir par exemple, l'*alizarine pentacyanine* au moyen de l'*hexaoxyanthraquinone* (1) :

Ces leucodérivés sont encore intéressants à un autre point de vue : ils se condensent avec les amines aromatiques, et les produits obtenus sont des leucobases colorables.

On a ainsi condensé avec les hydrures des différentes oxyanthraquinones des amines primaires, comme l'aniline, les toluidines, etc., et des diamines comme le p-phénylènediamine, la benzidine, etc… Ces condensations se font en présence d'agents de condensation comme l'acide borique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique (2) ou en chauffant simplement le mélange de la leucooxyanthraquinone et de l'amine à l'abri de l'air. Cette dernière manière de procéder a été appliquée à l'*hydrure de quinizarine*, à la base du *bordeaux d'alizarine*, et à la *leucopentacyanine* (3).

Les dérivés azotés obtenus peuvent être sulfoconjugués (4) puis oxydés ; on obtient alors des colorants verts (5) (6).

On peut aussi réduire les oxyanthraquinones sulfonées, condenser les produits de réduction avec les amines, puis oxyder ; ces réactions donnent naissance à des colorants analogues aux précédents (7). En outre, au lieu de préparer d'abord les leucodérivés, on peut, dans une seule opération, réduire et condenser. On chauffe, par exemple, la quinizarine avec la paratoluidine en présence de protochlorure d'étain et d'acide borique, à 80–100°, dans une atmosphère d'acide carbonique ; le composé obtenu est, dans ce cas, le leuco dérivé du vert de quinizarine (8). L'aliza-

(1) D. R. P., 89027, 18 mai 1896, Bayer Cie.
(2) D. R. P., 91150, 8 oct. 1896 ; 91149, 12 oct. 1896 ; 93223, 8 mars 1897 ; Bayer Cie.
(3) D. R. P., 91152, 8 oct. 1896 ; Bayer Cie.
(4) D. R. P., 92997, 24 fév. 1897 ; Bayer Cie.
(5) D. R. P., 93310, 11 mars 1897 ; Bayer Cie.
(6) D. R. P., 95547, 15 juillet 1897 ; Bayer Cie.
(7) D. R. P., 95625, 19 août 1897 ; Bayer Cie.
(8) D. R. P., 92591, 7 janv. 1897 ; Bayer Cie.

rine bordeaux, l'alizarine pentacyanine, l'amido-oxyanthraquinone 1,4 (1), se prêtent à la même réaction.

Les dérivés monosubstitués de la purpurine obtenus selon le brevet 86150 par l'action d'une molécule d'une amine primaire aromatique sur une molécule de purpurine, donnent les mêmes produits de réduction que la purpurine elle-même. Ainsi, la purpurine monoparatoluide, traitée en dissolution dans l'acide acétique glacial par la poudre de zinc, à la température du bain-marie, donne l'hydrure de quinizarine (2). On peut donc appliquer les réactions des brevets précédents aux produits de condensation de la purpurine avec les amines aromatiques et arriver à des produits identiques à ceux préparés au moyen de la quinizarine (3).

Lorsqu'on traite la dinitroanthraquinone par de l'acide sulfurique contenant de 70 à 100 °/₀ d'SO^3 libre, il se forme des *éthers sulfuriques* qui, sous l'action de l'ammoniaque à la température ordinaire se transforment en matière colorante vert-bleu (4).

Soumise à la réduction électrolytique, la dinitro-anthraquinone en dissolution dans l'acide sulfurique à 66° Bé donne des colorants bleus (5). En employant comme dissolvant un acide à 40 °/₀, de SO^3 libre (6), la réaction est beaucoup plus vive, on est obligé de refroidir pour maintenir au-dessous de 100° ; la réaction est terminée quand une tâte se dissout en rouge dans l'acide à 66° Bé ; ce point atteint, on coule sur glace, on fait bouillir et on filtre.

La *dinitroanthrachrysone disulfonée* se transforme aussi en matière colorante sous l'action des réducteurs (7). On dissout par exemple :

20 k. dinitroanthrachrysone disulfonée dans
350 k. acide sulfurique 66° Bé.

puis on introduit à 50-80°, 30 kilogrammes de poudre de zinc, en trois heures. On maintient à la température indiquée pendant vingt heures, on coule sur glace, on filtre et on épuise à l'eau bouillante ; le colorant est précipité de cette solution aqueuse par la soude caustique ; c'est un bleu pour mordants.

La dinitroanthrachrysone disulfonée peut encore être réduite en milieu acide ou neutre par le ferro-acétate, le ferro-oxalate, (mélange de sulfate ferreux et d'acétate ou d'oxalate de sodium) par le fer, ou même par la phénylhydrazine (8).

Les colorants obtenus par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la dinitroanthraquinone peuvent être condensés sur les composés phénoliques comme l'acide gallique, le pyrogallol, la résorcine, etc., et donner naissance à de nouveaux colorants (9). On chauffe, par exemple, pendant quelques heures à 100-130° un mélange de

10 k. dinitroanthraquinone 1,4
50-100 k. d'acide à 12 — 40 °/₀ de SO^3
1 k. 5 acide borique.

puis, on refroidit et ajoute 8 kilogrammes d'acide gallique ; on chauffe à 50-60° et maintient à cette température pendant cinq ou six heures. On coule sur glace et on précipite au sel marin.

Enfin, la dinitroanthraquinone brute, ou, plus particulièrement, la dinitro 1-5, chauffée entre 0 et 100° avec de l'acide sulfurique à 10-50 °/₀ de SO^3, en présence de soufre, donne un colorant teignant la laine chromée en bleu-vert (10).

En terminant, mentionnons la transformation, peu originale, de dérivés amidés en dérivés hydroxylés par l'action de l'acide nitreux en présence d'acide sulfurique concentré, transformation effectuée sur l'o-amidoanthraquinone et ses dérivés sulfonés, sur la diamidoanthraquinone technique, et sur l'α-amidoalizarine et ses sulfodérivés (11).

(*A suivre*).

---

(1) D. R. P., 94396, 6 mai 1897 ; Bayer Cie
(2) D. R. P., 95271, 19 juillet 1897 ; Bayer Cie.
(3) D. R. P., 95494, 2 août 1897 ; Bayer Cie.
(4) D. R. P., 94125, 28 janv. 1897 ; Badische.
(5) D. R. P., 92800, 18 février 1897 ; Badische.
(6) D. R. P., 92998, 25 février 1897 ; Badische.
(7) D. R. P., 94397, 13 mai 1897 ; Meister.
(8) D. R. P., 94399, 28 mai 1897 ; Meister.
(9) D. P. A., B 20312, 4 oct. 1897 ; Badische.
(10) D. P. A., F 6263, 23 nov. 1896 ; Bayer Cie.
(11) D. P. A., F. 9853, 8 juillet 1897 ; Meister.

RECHERCHES SUR LE LAIT. — DÉTERMINATION DU MOUILLAGE

Par **MM. A. Villiers** et **M. Bertault.**

Le mouillage du lait, lorsqu'il s'agit de mélanges tels que ceux qui sont livrés à la consommation parisienne, peut être affirmé d'une manière à peu près certaine d'après les résultats de l'analyse lorsque ces résultats sont sensiblement au-dessous des moyennes généralement adoptées. Ce lait résulte, en effet, du mélange d'un grand nombre de laits d'origine différente. Mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on analyse celui qui provient d'une vache unique ou même d'un mélange obtenu avec la traite de quelques vaches. Dans ce cas, les résultats de l'analyse peuvent très être notablement inférieurs à ces moyennes.

Deux laits, par exemple, non additionnés d'eau, nous ont donné les résultats suivants :

Extrait dans le vide par litre	131,20	110,20
Sucre de lait par litre	58,50	45,00

Il est facile de voir qu'un mélange de 15 volumes d'eau et de 85 volumes du premier lait donneront à l'analyse des résultats supérieurs, pour l'extrait et la lactose à ceux du second lait non mouillé.

Cet exemple, et l'on pourrait en donner beaucoup d'autres, montre combien on peut être embarrassé, après l'analyse, pour conclure au mouillage. Nous avons constaté que ce problème paraît pouvoir être résolu avec une très grande certitude par l'examen du pouvoir réfringent du petit lait.

Il existe, en effet, une relation singulière entre la lactose et les sels dissous dans le petit lait, relation que nous avons vérifiée sans exception sur trente-huit analyses d'échantillons authentiques. Ces sels, qui sont constitués en partie par des sels solubles dans l'eau, en partie par des phosphates mixtes de terres et d'alcalis restant en solution dans le petit lait et donnant un notable résidu insoluble après incinération, varient dans des proportions telles que le pouvoir réfringent du petit lait est sensiblement constant. C'est ce que montre le tableau suivant sur lequel figurent des laits dont l'extrait varie de 110 grammes à 202,4 gr. par litre, l'extrait du petit lait après ébullition de 61,2 gr. à 74,6 gr., les cendres solubles de 3,22 gr. à 8,4 gr., le sucre de lait de 37,8 gr. à 58,5 gr., les chlorures (évalués en chlorure de sodium) de 0,93 à 2,97 gr. et qui donnent les résultats observés pour le petit lait à l'oléoréfractomètre de MM. Ferdinand Jean et Amagat, la cuve extérieure étant remplie d'eau.

Les extraits du lait ont été mesurés sur 5 centimètres cubes, évaporés dans le vide. Le petit lait a été préparé en ajoutant un demi-volume d'acide acétique dilué au 1/100 et portant le mélange un instant à l'ébullition sous un réfrigérant ascendant.

On filtre après refroidissement. — Les résultats correspondant aux substances dissoutes dans le petit lait non dilué sont obtenus en retranchant du résultat obtenu avec le petit lait dilué par l'acide acétique étendu, le tiers de la différence entre le nombre de divisions donné par l'acide acétique étendu et par l'eau pure. On retranche, en outre, le nombre correspondant à l'eau pure et l'on ajoute, enfin, à la dernière différence la moitié du nombre obtenu. — Quant aux nombres de divisions correspondant au sucre de lait, ils sont calculés en multipliant le poids du sucre de lait contenu dans 100 centimètres cubes de lait par 6,17, nombre qui correspond à 1 gr. de lactose $^0/_0$. Nous avons vérifié que le nombre de divisions est proportionnel au poids du sucre.

On voit d'après le tableau suivant que, si l'on fait abstraction des échantillons renfermant du lait colostral, facilement reconnaissable, du reste, par la présence de l'albumine dans le petit lait préparé à froid, le plus faible résultat obtenu a été trouvé égal à 39,5. Il est, en général, égal 40, à 41 divisions. Cette constance est d'autant plus singulière et digne d'être remarquée, que l'on constate dans le tableau les divergences les plus grandes entre le poids du sucre de lait de même qu'entre le poids des autres substances et le pouvoir réfringent de ces dernières. C'est seulement avec des mélanges contenant du lait colostral que l'on constate des variations plus étendues. Cependant, le minimum ne s'est pas abaissé dans ce dernier cas au-dessous de 38,5. Il semble donc qu'on soit en droit de conclure au mouillage d'un lait non colostral dès que le nombre de divisions observé s'abaisse jusqu'à ce dernier chiffre.

Si nous revenons aux deux premiers exemples cités au début, exemples que nous avons choisis dans le tableau ci-dessous, nous voyons que le premier (n° 9) donne 41 divisions, le second (n° 30), 39,5 ; c'est-à-dire que les résultats sont sensiblement les mêmes.

Le premier, après un mouillage de 10 $^0/_0$, a donné 37 divisions, c'est-à-dire un nombre indiquant nettement une addition d'eau, bien que ce lait mouillé fût encore beaucoup plus riche que le second non mouillé. Avec un même lait mouillé au 1/20, au 1/10, au 1/5, au 1/2, cette méthode nous a ainsi indiqué une addition de 5,5, 11, 21,2, 51,2 d'eau au lieu de 5, 10, 20, 50 d'eau.

Il est à remarquer que les laits donnés par des vaches de race hollandaise qui figurent dans le tableau donnent des chiffres qui ne sont pas les plus faibles. Ce résultat a quelque intérêt, la faiblesse de composition du lait des vaches hollandaises étant souvent invoquée par les fraudeurs pour expliquer la faiblesse des résultats obtenus dans l'analyse des laits additionnés d'eau.

Origine des laits		Age de la vache	Age du lait	Nourriture de la vache	Extraits du lait	Extraits du petit lait	Cendres solubles	Chlorures calculés en NaCl	Lactose	Résultats à l'oléoréfractomètre correspondant		
										au sucre de lait	à 1 gramme des substances autres que le sucre de lait	à la totalité des substances dissoutes dans le petit lait
Nº 1. Vendée. 1re partie de la traite	Race Parthenaise			Foin	133	»	»	»	»	»	»	40,2
2. » 2e » »		9 ans	3 semaines	Choux	160	»	»	»	»	»	»	40,2
3. » 3e » »				Betteraves	180,2	»	»	»	»	»	»	39,8
4. Vendée. 1re partie de la traite					123,2	»	4,05	1,31	54,22	»	»	40,2
5. » 2e » »	même race.	11 ans	7 mois 1/2	Foin Choux	119,8	72	3,97	1,42	54.22	33,45	0,38	40,2
6. » 3e » »					124,8	71,13	4,20	1,52	»	»	»	40,7
7. Vendée. 1re partie de la traite					122,8	73,5	6,07	1,04	58,5	36,09	0 32	41
8. » 2e » »	même race.	7 ans	1 mois	id.	129,2	73,2	6,22	»	58,5	36,09	0,33	41
9. » 3e » »					131,2	72,94	6,60	0,99	58,5	36,09	0,34	41
10. Vendée. 1re partie de la traite					»	67,08	6,00	2.97	38,97	24,90	0,54	38,5
11. » 2e » »	même race.	6 ans	lait colostral	id.	202,4	67,38	6,30	2,75	37,80	23,32	0,51	38,5
12. » 3e » »					200,2	67,20	6,00	2,50	38,92	24,01	0,51	38,5
13. Vendée. 1re partie de la traite					119,6	68,82	6,07	1,97	54,67	33,73	0,42	39,7
14. » 2e » »	même race.	5 ans	8 mois	id.	124,4	»	5,85	1,90	»	»	»	39,7
15. » 3e » »					124,6	»	»	»	»	»	»	39,7
16. Vendée. 1re partie de la traite					110	70,90	5,55	1,41	56,02	34,56	0,35	39,9
17. » 2e » »	même race.	5 ans	4 mois 1/2	id.	116,2	69,60	5,47	1,39	56,70	34,98	0.38	39 9
18. » 2e » »					120,8	69,45	5,40	1,37	»	»	»	39,9
19. Vendée. 2e partie de la traite	même race	4 ans	9 mois	id.	121,0	»	5,92	1,93	»	»	»	39,7
20. » 3e » »					»	»	6,97	1,92	»	»	»	39,9
21. Vendée 1re partie de la traite					157,0	63,32	6,10	2,26	47,25	29,15	0,82	42,5
22. » 2e » »	même race.	4 ans	lait colostral	id.	192,2	74,6	5,50	1,84	49,72	30,67	0,47	42,5
23. » 3e » »					183,2	»	»	1,91	50,4	»	»	42
24. Vendée. 1re partie de la traite					114,8	71,7	3,45	0,93	56,7	34,98	0,40	41
25. » 2e » »	même race.	2 ans	3 semaines	id.	113,2	74,10	3,82	0,96	»	»	»	41
26. » 3e » »					112,8	72,0	4,65	1,07	56,7	34,98	0,39	41
27. Vendée, race Normande		4 ans	1er colostrum	Paille, foin trèfle, ensilé	201,2	65,4	8,4	1,87	37,8	23,32	0,60	39,9
28. Vendée, race Parthenaise.		10 ans	6 mois	foin, choux	152,8	65,85	3,22	1,74	54,22	33,45	0,73	42
29. Vendée, race Maraichine		4 ans	15 jours	id.	145,2	70,5	3,22	1,12	55,12	34,00	0,71	45
30. Paris, race Hollandaise		?	?	?	110,2	61,20	8,25	2,04	45	27,76	0,72	39,5
31. » » »		?	?	?	121,8	69,15	7,87	1,70	51,52	31,78	0,60	42,4
32. » » »		?	?	?	122,8	69,45	7,27	1,87	50,62	31,23	0,59	42,4
33. » » »		?	?	?	140,0	63,00	6,22	2,79	47,47	29 28	0,70	40,2
34. » » »		?	?	?	135,2	65,55	5,32	2,53	48,15	29,70	0,60	40,2
35. » » »		?	?	?	122,4	65,40	5,92	2,12	51,07	31,51	0,71	41,7
36. » » »		?	?	?	141.4	66.60	5,47	2,07	51,07	31,51	0,62	40,2
37. » » »		?	?	?	128,2	67,80	5,47	1,91	55,12	34,00	0,60	41,7
38. » » »		?	?	?	131	66,00	4,27	2,25	50,40	31,09	0,68	41,7

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Etude sur le dosage électrolytique.

Par **M. L. Wolman**.

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, III, n° 24).

[L'exposé qui suit est le résultat de recherches faites dans le laboratoire du Dr C. Hell, professeur à l'Ecole industrielle de Stuttgart].

A. — Dosage des métaux séparément.

I. — Métaux électrolysables en solution acide

1. *Cuivre.* — Les meilleurs résultats ont été obtenus par l'électrolyse du sulfate ou du nitrate faiblement acide. Le dépôt métallique est uniforme, d'un beau rouge, et il adhère parfaitement à l'anode. En opérant à la température de 50° avec un courant de 0,5 — 1 ampère et 3 à 4 volts, on obtient un dépôt de 0,2 à 0,3 grammes en deux heures.

L'électrolyse de l'oxalate double de cuivre et d'ammoniaque en solution acide avec un courant de 0,2 — 0,4 ampère exige plus de temps (4 à 5 heures). D'autre part, il est indispensable d'ajouter à plusieurs reprises de l'acide oxalique pendant l'électrolyse pour maintenir la solution acide. Comme on part toujours d'une solution cuivrique contenant un acide minéral, il est avantageux de chasser autant que possible l'excès d'acide. Dans ces conditions, et en ajoutant de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient un dépôt qui ne se redissout pas dans l'électrolyte. Il est préférable de ne faire la première addition d'acide oxalique que vers la fin de l'opération.

L'électrolyse des solutions ammoniacales ne fournit qu'un dépôt métallique spongieux. Il faut laver ce dépôt sans interrompre le courant pour éviter sa redissolution partielle.

2. *Argent.* — On peut électrolyser l'argent en solution nitrique, ammoniacale ou cyanurée. En opérant à 50° C. sur une solution nitrique, on peut déposer 0,3 à 0,4 gramme d'argent en 3 à 5 heures ; mais la solution ne doit pas contenir plus de 2 à 3 °/₀ d'acide nitrique concentré (densité : 1,36) et l'intensité du courant ne doit pas excéder 0,05 ampère, sinon le métal tend à se déposer sous forme spongieuse ou à l'état cristallin. En observant les conditions que je viens d'indiquer, l'argent ne se dépose jamais à l'état de peroxyde. Le lavage doit toujours être effectué sans interrompre le courant.

L'électrolyse du cyanure double d'argent et de potassium ne présente pas plus de difficultés. Au cours de l'analyse, on sépare généralement l'argent à l'état de chlorure que l'on dissout dans un léger excès de cyanure de potassium. On étend d'eau et l'on électrolyse en employant un courant de 0,07 — 0,1 ampère (0,2 ampère vers la fin de l'opération) et 3 — 4 volts. Pour une solution renfermant 0,3 — 0,5 gramme de métal, l'électrolyse dure 3 heures à la température ordinaire et 2 heures à 2 heures 1/2 à la température de 50° C.

II. — Métaux séparables a l'état de peroxydes

1. *Plomb.* — L'électrolyse de l'oxalate de plomb, indiquée par Classen, est difficilement réalisable, car ce sel est à peine soluble dans l'eau.

On obtient, au contraire, d'excellents résultats en électrolysant le nitrate de plomb fortement acide. La solution doit contenir au moins 20 °/₀ en volume d'acide nitrique (densité : 1,36). A chaud, non seulement la précipitation est plus rapide qu'à froid, mais encore le dépôt adhère mieux à l'anode de platine. Avec un courant de 1,5 — 2 ampères et 3 — 4 volts, on arrive ainsi à électrolyser en 1 heure 1/2 à 2 heures une solution renfermant 0,8 — 1 gramme de plomb. Le dépôt doit être séché à 180-190° C. A 100° C. il retient encore de l'eau.

2. *Manganèse.* — On ne peut précipiter électrolytiquement le manganèse métallique, car, à cet état, il décompose l'eau. Mais on peut très bien le précipiter à l'état de peroxyde dans des solutions contenant un acide minéral ou organique.

La méthode de Classen consiste à électrolyser l'oxalate double de manganèse et de potassium avec un courant de 0,5 — 0,7 ampère à la température ordinaire. Dans ces conditions, une partie seulement du peroxyde de manganèse se dépose sur l'électrode de platine ; l'autre partie reste en suspension dans le liquide, ce qui complique singulièrement la pesée.

Dans une communication plus récente, Classen propose d'électrolyser l'acétate. Pour de très petites quantités de manganèse (0,06 — 0,07 grammes), on peut, par cette méthode, obtenir en 2 ou 3 heures des dépôts bien cohérents si l'on a soin d'employer un courant très faible (0,07 — 0,1 ampère) et d'opérer à la température de 50°-60° C. Mais il va de soi qu'une faible erreur de pesée sur d'aussi petites quantités conduit à des résultats inutilisables ; et, d'autre part, si la quantité de métal à précipiter atteint 0,15 gramme, le dépôt n'est plus cohérent.

D'après Brand, on peut obtenir un dépôt cohérent par l'électrolyse du pyrophosphate ammoniacal. Mais la quantité de métal à déposer ne doit pas excéder 0,2 gramme, et l'intensité du courant doit être graduée lentement depuis 0,1 ampère (au début) jusqu'à 0,4 ampère (à la fin). Cependant, d'après mes expériences, on ne peut déposer dans ces conditions 0,15 gramme de manganèse à l'état de bioxyde cohérent, et, de plus, la liqueur n'est pas encore exempte de manganèse au bout de dix heures.

Les meilleurs résultats, d'après mes essais, s'obtiennent avec une solution contenant 1 — 1,5 % en volume d'acide nitrique concentré. Mais comme, d'autre part, on ne peut employer une intensité de courant supérieure à 0,008 — 0,03 ampère, la précipitation de 0,15 gramme de manganèse exige de 10 à 15 heures.

On peut également précipiter en 12-15 heures la même quantité de manganèse à l'état de sulfate, si l'on a soin d'ajouter à la solution 2 % en volume d'acide sulfurique dilué. Dans un cas comme dans l'autre, on obtient un dépôt cohérent. Ce dépôt retient encore de l'eau d'hydratation à 60° C. ; il est donc préférable de le transformer par calcination en oxydule, et de le peser à cet état.

III. — Métaux électrolysables en solutions d'acides non minéraux

1. *Zinc.* — La solution acide qui convient le mieux à l'électrolyse du zinc est celle qui contient de l'acide acétique libre. D'après Rüddorff, on peut neutraliser presque complètement la solution acide de sulfate de zinc par le carbonate de soude, ajouter 20 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude à 25 %, aciduler au moyen de 3 gouttes d'acide acétique, et électrolyser avec un courant de 0,07 — 0,2 ampère à la température ordinaire. Parodi et Mascazzini électrolysent le citrate de zinc acide. L'inconvénient de ces deux méthodes est qu'elles exigent 3 à 5 heures, et qu'elles fournissent un dépôt peu cohérent.

La méthode de Riche est meilleure. Elle consiste à ajouter à la solution acide de zinc un léger excès d'ammoniaque, puis à l'acidifier par l'acide acétique. Avec un courant de 0,1 — 0,2 ampère à la température ordinaire, on peut ainsi précipiter 0,25 — 0,3 grammes de métal en 2-3 heures.

Beilstein et Jawein électrolysent le cyanure double de zinc et de potassium. Mais la précipitation est extrêmement lente (0,25 — 0,3 gramme en 4 heures), et les résultats ne sont pas exacts. Il en est de même de la méthode de Brand qui emploie le pyrophosphate ammoniacal.

Vortmann et Foregger électrolysent les solutions alcalines de zinc. On sursature la solution acide au moyen de soude caustique fraîchement dissoute et exempte de silicates jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord soit complètement redissous et que la liqueur renferme 2,5 à 3 grammes NaOH libre. En solution faiblement alcaline, comme je viens de l'indiquer, et en employant un faible courant (0,2 — 0,4 ampère), on n'obtient qu'un dépôt spongieux, et il est très difficile de précipiter les dernières traces de métal. Au contraire, en solution fortement alcaline et en employant un courant de 0,5 — 1,5 ampère, on obtient d'excellents résultats. La précipitation de 0,25 — 0,3 gramme de zinc, exige 1 heure 1/4 à 1 heure 1/2 à la température de 50° C. Le métal est d'un gris métallique et adhère fortement à l'électrode.

On peut également électrolyser l'oxalate double ; mais, dans ce cas, le métal se dépose à l'état cristallin et son adhérence est moins bonne. Miller et Kiliani emploient l'oxalate double de potassium, Classen, l'oxalate ammoniacal. Dans ce dernier cas, la solution de sulfate acide doit être presque neutralisée par l'ammoniaque avant d'être additionnée d'oxalate d'ammoniaque. On ne peut employer le nitrate. A la température ordinaire, on peut déposer 0,25 — 0,3 gramme de métal en 4-5 heures. La durée de l'électrolyse est donc un peu longue. Néanmoins, en raison de l'exactitude des résultats, cette méthode est d'un emploi très recommandable.

2 et 3. — *Cobalt et nickel.* — Au point de vue de l'électrolyse, ces deux métaux se comportent d'une façon identique. On ne peut les électrolyser en solution acide ; mais leur précipitation est très facile en solution ammoniacale et en solution d'oxalate ou de pyrophosphate ammoniacal.

D'après Fresenius et Bergmann, la solution renfermant le métal à l'état de sulfate est additionnée de 6 grammes de sulfate d'ammoniaque et de 40 centimètres cubes d'ammoniaque (densité : 0,96). A la température ordinaire, et en employant un courant de 0,5 ampère que l'on porte à 1,5 ampère vers la fin, on peut déposer 0,2 gramme de métal en 2 heures. Le dépôt de cobalt est d'un gris brunâtre, celui de nickel d'un blanc d'argent. L'un et l'autre sont parfaitement adhérents.

Dans la méthode de Classen à l'oxalate, on ajoute à la solution de nickel ou de cobalt une solution concentrée renfermant 5 à 6 grammes d'oxalate d'ammoniaque. On étend d'eau et l'on électrolyse à la température ordinaire avec un courant de 0,5 — 1 ampère. En 2 heures 1/2 à 3 heures, on précipite ainsi 0,2 gramme de nickel ou de cobalt sous forme d'un dépôt très adhérent. Les résultats sont cependant, d'après mes essais, un peu forts.

Brand électrolyse le pyrophosphate ammoniacal. On précipite la solution de sulfate de nickel ou de cobalt par le pyrophosphate de soude en solution saturée, on redissout le précipité dans un excès de réactif, on ajoute du carbonate d'ammoniaque (Rüdorff ajoute, dans le cas du nickel, 25 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,96), et l'on électrolyse à la température ordinaire avec un courant de 0,3 — 1 ampère. En 2 heures 1/2 à 3 heures on obtient ainsi un dépôt métallique de 0,2 gramme ; mais, comme dans le cas précédent, les résultats sont un peu forts.

4. *Fer.* En solution neutre, le fer ne s'électrolyse qu'incomplètement ; en solution acide, il ne s'électrolyse pas du tout. La meilleure méthode est celle de Classen. La solution de sulfate de fer est versée lentement, et en agitant, dans une solution renfermant 5 à 6 grammes d'oxalate d'ammoniaque. On électrolyse à la température de 50° C. en employant un courant de 0,8 — 1 ampère. Le métal se précipite sous forme d'un dépôt gris clair, brillant et très cohérent. Mais la précipitation de 0,2 — 0,3 gramme de fer exige de 8 a 10 heures et il faut avoir soin d'ajouter de temps en temps de nouvelles quantités d'oxalate d'ammoniaque.

B. — Séparation des métaux.

Il y a trois cas à considérer :

1° Les métaux précipitables en solution acide peuvent être séparés de ceux qui ne sont précipitables qu'en solution alcaline.

2° On peut séparer deux métaux dont l'un est précipitable à l'état de peroxyde (à l'anode), et l'autre à l'état métallique (à la cathode).

3° Enfin, on peut séparer plusieurs métaux en se basant sur les voltages différents qu'exige leur précipitation.

J'examinerai plus particulièrement les méthodes proposées par Freudenberg.

I. — Séparation en solution acide

En solution acide, on peut séparer : le cuivre du zinc, le cuivre du nickel, le cuivre du zinc et du nickel, enfin le cadmium du zinc.

1. *Séparation du cuivre et du zinc.* — L'alliage est dissous dans l'acide nitrique et les nitrates sont transformés en sulfates par évaporation avec de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau et on électrolyse à la température de 50° C. au moyen d'un courant de 0,3 — 0,8 ampère. Lorsque tout le cuivre est précipité, on siphone la solution de zinc, on l'évapore, on ajoute 5 grammes d'oxalate d'ammoniaque et l'on électrolyse avec un courant de 0,1 — 0,2 ampère à la température ordinaire. On obtient des résultats meilleurs et plus rapides en neutralisant la solution de sulfate de zinc par la soude caustique et en ajoutant encore 2 à 3 grammes d'hydrate de soude. Dans ce cas, on électrolyse à la température de 50° C.

Les alliages de cuivre et de zinc renferment presque toujours de petites quantités de plomb. J'ai cherché à doser directement ce plomb à l'état de bioxyde dans la solution nitrique primitive, ou bien à le doser à part dans le précipité obtenu lorsqu'on évapore la solution nitrique avec de l'acide sulfurique. Si l'on électrolyse la solution sulfurique contenant du sulfate de plomb en suspension, on n'obtient que de petites quantités de bioxyde de plomb à l'anode, et. d'autre part, le dépôt de cuivre de la cathode contient un peu de plomb. Il vaut donc mieux, dans tous les cas, séparer électrolytiquement le cuivre du zinc après filtration du précipité de sulfate de plomb.

2. *Séparation du cuivre et du nickel.* — Cette séparation ne présente aucune difficulté. La solution des nitrates est évaporée, avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, on étend d'eau et l'on électrolyse à la température de 50° C. avec un courant de 0,3 — 0,6 ampère. La solution exempte de cuivre est siphonée, évaporée, additionnée de 6 grammes de sulfate d'ammoniaque et de 25 centimètres cubes d'ammoniaque (densité : 0,96) et électrolysée à la température ordinaire avec un courant de 0,4 — 0,7 ampère.

3. *Séparation du cuivre, du zinc et du nickel.* — Cette séparation présente d'assez grosses difficultés. Il est facile de précipiter directement le cuivre en solution de sulfate acide, mais la séparation des deux autres métaux est toujours imparfaite.

D'après Vortmann, la solution sulfurique débarrassée du cuivre est additionnée de sel de Seignette, puis d'un excès de soude caustique (5 grammes NaOH), et électrolysée avec un courant de 0,4 — 0,7 ampère pour précipiter le zinc. Dans la solution débarrassée de zinc, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, puis un excès d'ammoniaque, et l'on électrolyse le nickel. Si l'alliage contient du fer, les résultats en zinc sont un peu trop forts. D'autre part, si l'on prolonge l'action du courant, le dépôt de zinc renfermera du nickel.

4. *Séparation du zinc et du cadmium.* — On électrolyse la solution des sulfates renfermant 1 à 2 °/₀ en volume d'acide sulfurique dilué, en employant un courant de 0,05 à 1 ampère à la température de 50° C. La solution débarrassée de cadmium est siphonée, neutralisée par la soude caustique et additionnée de 2 à 3 grammes d'hydrate de soude. On peut encore transformer le zinc en oxalate double ammoniacal d'après la méthode de Classen. Dans le premier cas, la précipitation de 0,1 gramme de zinc exige 1 heure à 1 heure 1/2 ; dans la seconde 2 à 3 heures.

II. — Séparations basées sur la précipitation d'un des métaux a l'état de peroxyde

1. *Séparation du cuivre et du zinc.* — Cette séparation ne présente aucune difficulté. On précipite le plomb en solution fortement acide (20 °/₀ en volume d'acide nitrique de densité 1,36) en employant un courant de 1 — 1,5 ampère. La solution débarrassée de plomb est siphonée, évaporée avec de l'acide sulfurique, reprise par l'eau, neutralisée par la soude, additionnée de 2 à 3 grammes d'hydrate de soude et électrolysée.

2. *Séparation du plomb et de l'argent.* — Cette séparation n'est qu'approximative. On électrolyse la solution fortement acide, comme il a été dit plus haut, en employant un courant de 0,5 ampère au début et de 1 ampère à la fin. Lorsque le liquide est exempt de métaux, on le siphone sans interrompre le courant. Le peroxyde de plomb adhère fortement à l'anode ; mais le dépôt d'argent à la cathode est toujours spongieux, ce qui rend le lavage difficile Les résultats que j'ai obtenus ainsi sont un peu trop forts en plomb, et laissent supposer qu'un peu d'argent se précipite à l'anode sous forme de peroxyde. En employant un courant plus faible (0,025 — 0,04 ampère), je n'ai pas obtenu de meilleurs résultats. Il est donc préférable, dans tous les cas, de séparer les deux métaux par les procédés ordinaires, puis d'électrolyser le plomb en solution nitrique et l'argent en solution de cyanure double.

3. *Séparation du plomb et du cuivre.* — Comme dans le cas de plomb seul, il faut électrolyser la solution des nitrates contenant au moins 20 °/₀ en volume d'acide nitrique de densité 1,36.

Il Nissensson (1) recommande de dissoudre environ 0,5 gramme d'alliage dans 30 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,4, d'étendre d'eau et d'électrolyser avec un courant de 0,5 ampère que l'on pousse à 1,5 — 2 ampères au bout d'une heure. L'opération dure 6 à 7 heures. On siphone le liquide sans interrompre le courant. Cette méthode fournit de meilleurs résultats que la précédente, car, en solution fortement acide, on risque de redissoudre un peu de cuivre pendant le lavage, même si l'on maintient l'intensité élevée (2).

---

(1) *Zeit. angew. Chem*, 1893, p. 646.

(2) Cette explication est inadmissible. Si le cuivre a pu se précipiter en solution fortement acide, pourquoi tendrait il à se redissoudre pendant le siphonage, alors que l'acidité diminue ? En réalité, une *précipitation incomplète* ne peut provenir que d'une acidité trop forte ; une *redissolution* ne peut provenir que d'une interruption de courant pendant le siphonage, c'est-à dire le plus souvent d'un contact, même très court, entre les deux électrodes (*Note du traducteur*).

III. — Séparations par différence de voltage

Séparation de l'argent et du cuivre. — Elle peut être effectuée par trois méthodes.

La première, indiquée par Freudenberg, consiste à électrolyser le mélange des nitrates en employant un courant d'intensité et de force électro-motrice très faibles. Même dans ces conditions, l'argent qui se dépose contient toujours un peu de cuivre. Le mode opératoire consiste à dissoudre environ 0,3 gramme d'alliage dans 2 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, d'étendre d'eau et d'électrolyser à la température de 50° C. en employant un courant de 0,04 — 0,05 ampère et de 1,3 — 1,5 volt. La précipitation de l'argent, dans ces conditions, exige 4 à 5 heures. La solution siphonée peut être employée directement pour l'électrolyse du cuivre.

La seconde méthode consiste à séparer d'abord les deux métaux par le procédé chimique ordinaire (précipitation par l'acide chlorhydrique). Le chlorure d'argent est redissous dans le cyanure de potassium et la solution est électrolysée à la températuro de 60° C. avec un courant de 0,04 ampère que l'on pousse à 0,15 ampère vers la fin. Quant à la solution cuivrique, qui contient à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, on l'évapore à sec avec de l'acide sulfurique, on reprend par l'eau et l'on procède à l'électrolyse comme d'habitude.

La troisième méthode, indiquée par Rüdorff, consiste à transformer les deux métaux en cyanures doubles, puis à précipiter l'argent en employant un très faible courant (0,04 — 0,05 ampère) et en opérant à la température de 50° C. Malheureusement, la solution résiduelle ne peut servir au dosage électrolytique du cuivre. Cette méthode n'est donc pas à recommander, d'autant plus que la précipitation de l'argent exige déjà, par elle-même, un temps considérable.

Analyse des alliages pour coussinets et nouvelle méthode de titrage volumétrique du cuivre.

Par **M. W. E. Garrigues.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, XIX, n° 12).

Les alliages dont je m'occuperai sont : les bronzes, les laitons et les métaux blancs, susceptibles de contenir à la fois les corps suivants : cuivre, étain, antimoine, plomb, zinc, fer, phosphore et arsenic.

Il serait puéril d'insister sur l'intérêt que présente une analyse qualitative préliminaire de ces alliages. Je me bornerai à rappeler qu'il est avantageux, dès le début, de s'assurer de la présence ou de l'absence d'un certain nombre d'éléments tels que l'antimoine, le fer, le zinc et l'arsenic, et je vais indiquer les méthodes qui me paraissent le mieux appropriées à ce but.

L'échantillon est traité par l'acide nitrique. On évapore à sec, reprend par l'acide nitrique dilué, fait bouillir, filtre et lave le résidu insoluble.

Antimoine. — On calcine fortement une portion du résidu ; puis on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on ajoute un égal volume d'eau. Après filtration, on étend de beaucoup d'eau. La formation d'un précipité blanc indique la présence de l'antimoine, que l'on vérifie par le précipité rouge orangé qu'il donne avec l'hydrogène sulfuré.

Arsenic et fer. — Le reste du précipité calciné est chauffé avec un peu d'hydrate de soude en solution ; on achève la dissolution en chauffant avec un sulfure alcalin. Le résidu noir est séparé par filtration, et l'on y recherche le fer par les méthodes connues. Dans le liquide alcalin filtré, on précipite l'arsenic par l'ammoniaque et la mixture magnésienne. Le précipité est filtré ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfureux et l'on traite par l'hydrogène sulfuré. L'arsenic se précipite à l'état de sulfure jaune.

Zinc. — Le liquide primitivement obtenu par filtration du résidu insoluble d'oxydes est saturé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est additionné d'un dixième de son volume d'acide chlorhydrique et traité par le ferrocyanure de potassium. La formation d'un précipité blanc indique la présence du zinc (1).

L'analyse qualitative doit être faite sur une prise d'échantillon assez forte, sans quoi l'antimoine peut passer en totalité dans la solution nitrique et échapper ainsi à l'investigation.

L'oxyde d'étain calciné est absolument insoluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, qui dissout au contraire suffisamment d'antimoine pour en permettre la recherche.

L'addition d'une grande quantité d'acide chlorhydrique avant la recherche du zinc a pour but de maintenir en solution toute trace de plomb qui n'aurait pas précipité par l'hydrogène sulfuré.

Dosage des métaux séparément

Zinc. — Lorsque le zinc se trouve en forte proportion, et que sa détermination n'exige pas une grande exactitude, on peut le titrer volumétriquement au ferrocyanure de potassium. S'il s'agit, au contraire, de petites quantités de zinc, il faut employer une méthode gravimétrique.

Pour les détails du titrage au ferrocyanure, je renvoie le lecteur au mémoire original de Stone (2).

---

(1) L'auteur semble admettre que, dans la première évaporation à sec, le fer se trouve totalement insolubilisé. En réalité, une partie du fer peut passer dans la solution nitrique, et, comme ce métal est réduit à l'état ferreux par le traitement à l'hydrogène sulfuré, sa solution donnera également, avec le ferrocyanure, un précipité blanc qui passera ensuite au bleu. Les alliages en question ne renferment, il est vrai, que de très petites quantités de fer ; mais, si la proportion de zinc est également faible, la réaction indiquée par l'auteur ne fournira que des résultats incertains (*Note du traducteur*).

(2) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XVII, 413.

La fin de la réaction est déterminée au moyen de nitrate de cobalt qui donne une coloration verte avec l'excès de réactif.

Stone recommande de déterminer, par un essai à blanc, la quantité de liqueur titrée nécessaire à l'apparition de la réaction finale, et de déduire le résultat trouvé des chiffres fournis par les titrages ordinaires. Or, mes essais m'ont montré que ce volume à soustraire est essentiellement variable. Pour obtenir de bons résultats, il faudra donc titrer la solution de ferrocyanure avec une solution titrée de zinc de même concentration que le liquide soumis à l'essai.

Dans cette méthode d'analyse, il est essentiel que la liqueur soit exempte de fer et de cuivre.

Le dosage du zinc à l'état de phosphate est encore un excellent procédé, si l'on observe rigoureusement les conditions particulières suivant lesquelles le métal doit être précipité. La solution doit être exempte non seulement de tout autre métal lourd, mais même de métaux alcalins.

La solution doit être exactement neutralisée par l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque, suivant le cas, en employant le méthyl-orange comme indicateur. Il n'y a pas d'inconvénient à ce qu'elle renferme de l'acide acétique ; mais, dans ce cas, c'est le tournesol que l'on devra employer comme indicateur.

Il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès de phosphate d'ammoniaque qui tendrait à redissoudre une quantité notable de phosphate de zinc. Il n'y a d'ailleurs là aucune difficulté pratique, comme je le montrerai plus loin. Le meilleur mode opératoire consiste à ajouter d'abord environ 1 gramme de phosphate d'ammoniaque, puis à continuer l'addition si le précipité est abondant. Le liquide filtré ne doit pas donner trace de précipité avec l'acide sulfhydrique. Il est préférable, au cours de l'opération, de n'employer que de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux. Les sels de soude présentent déjà des inconvénients ; quant à ceux de potasse, ils doivent être rigoureusement rejetés en raison de la facilité étonnante avec laquelle ils sont entraînés par occlusion dans le précipité de phosphate de zinc. La précipitation doit être faite à chaud ; le liquide est ensuite maintenu chaud jusqu'à ce que le précipité soit bien aggloméré et que la solution surnageante soit parfaitement limpide. Le phosphate de zinc ainsi obtenu est filtré sur un creuset de Gooch, lavé à l'eau et à l'alcool, séché à 100° C. et pesé. Il est préférable d'éviter la filtration sur papier et la calcination de phosphate de zinc, à cause des pertes par réduction qu'il est presque impossible d'éviter, même en séparant très soigneusement le filtre du précipité. On peut, au contraire, calciner le phosphate de zinc dans un creuset de Gooch, si l'on a soin de retourner le précipité de telle sorte que le disque de papier le recouvre.

La précipitation du zinc par le phosphate d'ammoniaque semble résulter des réactions représentées par les deux équations suivantes :

$$1) \quad ZnCl^2 + (AzH^4)^2HPO^4 = ZnHPO^4 + 2AzH^4Cl$$

$$2) \quad ZnHPO^4 + (AzH^4)^2HPO^4 = ZnAzH^4PO^4 + AzH^4H^2PO^4.$$

Les deux phases de la réaction sont bien séparées. En effet, si l'on opère à froid, le précipité qui se forme est d'abord gélatineux comme de l'alumine, et, en chauffant, il devient aussi dense que du sulfate de baryte. Si, d'autre part, on n'ajoute que la quantité de phosphate d'ammoniaque indiquée par la première équation, le précipité reste floconneux, même après un chauffage prolongé.

La double équation exige environ 5 parties de phosphate d'ammoniaque pour 1 partie de zinc. Et, en fait, j'ai très bien réussi à précipiter 0,2 gramme de zinc avec 1 gramme de phosphate d'ammoniaque. Avec 5 grammes de phosphate, on peut également précipiter la même quantité de zinc : mais, avec 8 grammes, il reste un peu de métal en solution. De même, j'ai pu précipiter 0,008 gramme de zinc respectivement avec 0,05 gramme et 3 grammes de phosphate d'ammoniaque, tandis qu'avec 5 grammes il y avait redissolution partielle (1).

Cuivre. — En petite quantité, le cuivre peut être titré à l'iode. S'il se trouve, au contraire, en forte proportion, on emploiera la méthode que j'indiquerai tout à l'heure.

Les modifications les plus récentes apportées au titrage à l'iode sont dues à Low (2) et portent sur deux points : oxydation de toute trace d'arsenic par le chlorate de potasse et neutralisation de l'excès d'acide nitrique au moyen de l'acétate de zinc. Il est certain, comme l'indique Low, que le point final de la réaction est beaucoup mieux atteint avec l'acétate de zinc qu'avec l'acétate de soude ; quant à l'oxydation par le chlorate de potasse, elle constitue un perfectionnement très réel du procédé. Mais il est encore préférable de n'employer aucun acétate.

J'ai indiqué, il y a quelque temps, une modification du titrage à l'iode ayant pour but d'éviter les erreurs provenant de la présence de l'arsenic. A cet effet, je proposais de séparer le cuivre au moyen du glucose. L'objet de cette séparation était de fixer plus nettement le point final de la réaction, lorsqu'on opère le titrage en solution légèrement sulfurique. Depuis cette époque, j'ai fait les remarques suivantes :

Lorsque le cuivre et l'arsenic (à l'état métallique ou sous forme de sulfures, tels qu'on les obtient au cours de l'analyse) sont dissous dans l'acide nitrique, l'arsenic tend à se dissoudre à la fois à l'état d'acide arsénique et d'acide arsénieux. Si maintenant on fait bouillir la solution assez concentrée avec du chlorate de potasse, tout l'arsenic passe au maximum d'oxydation. L'acide arsénique, dans une solution renfermant un fort excès d'acide minéral, traité par un iodure, se transforme en acide arsénieux avec mise en liberté d'iode, en sorte que les résultats de titrage du cuivre sont trop élevés. Si, au contraire, la solution n'est que faiblement acidifiée par un acide minéral, cette réaction n'a pas lieu ; et, en fait, l'iode oxydera même un peu d'acide arsénieux, beaucoup moins cependant qu'en solution acétique. En présence d'acide arsénieux, en solution faiblement acide, les résultats de titrage du cuivre se-

---

(1) Il n'y a aucun rapport, comme on le voit, entre les proportions relatives de phosphate d'ammoniaque et de zinc indiquées dans ces deux séries d'exemples. Ces divergences sont peut être dues à la concentration variable des liqueurs, dont l'auteur a négligé de parler. Les chiffres qu'il fournit ne présentent, par cela même, aucun intérêt (*Note du traducteur*).

(2) *J. Am. Ch. Soc.*, XVIII, 448 ; *Moniteur Scientifique*, avril 1897, p. 309.

ront donc trop faibles, puisque l'iode mis en liberté par le cuivre sera partiellement absorbé par l'arsenic, au lieu d'être exactement mesuré par la liqueur titrée. Si la solution cuivrique n'est que faiblement acide, et si tout l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique, on obtiendra de bons résultats en opérant en solution sulfurique, et le point final de la réaction, obtenu avec l'amidon comme indicateur, sera beaucoup plus net qu'en solution d'acétate de zinc ou de soude.

La solution d'hyposulfite doit être titrée au moyen d'une solution cuivrique de teneur sensiblement égale à celle de la liqueur examinée. Il suffit donc de préparer, une fois pour toutes, une solution titrée de sulfate de cuivre dont on prélève un volume convenable pour le titrage de l'hyposulfite.

D'après mes expériences, la quantité d'iode mis en liberté est un peu supérieure à la quantité théorique ; mais l'écart n'est pas constant.

S'il s'agit de titrer de petites quantités de cuivre, il faut laisser écouler environ dix minutes entre l'addition d'iodure et le titrage à l'hyposulfite, sinon le point final de la réaction ne peut être établi nettement.

Cette méthode est bonne ; elle est même bien supérieure à celle de Parks et Mohr (titrage du cyanure). Néanmoins, après l'avoir étudiée dans tous ses détails, je ne puis admettre, avec Low, qu'elle soit supérieure à la méthode de dosage électrolytique.

Nouvelle méthode de titrage du cuivre. — Cette méthode est basée sur la précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure d'après Rivot, et sur le titrage alcalimétrique de l'acide sulfocyanhydrique combiné.

La solution est évaporée avec de l'acide sulfurique pour chasser toute trace d'acide volatil ; on étend d'eau, on chauffe et l'on ajoute de l'acide sulfureux jusqu'à odeur persistante. On précipite par un sulfocyanure alcalin. Lorsque la liqueur surnageante est devenue parfaitement limpide (ce que l'on obtient en chauffant pendant quelque temps) on filtre le précipité et on le lave à fond avec de l'eau distillée.

On fait passer le sulfocyanure cuivreux dans le verre qui a servi à la précipitation, on le fait bouillir avec un excès d'alcali caustique titré, on laisse refroidir et l'on fait un volume connu, par exemple 200 centimètres cubes. On jette sur un filtre bien sec, on prélève un volume de la solution claire égal à la moitié du volume de la liqueur primitive, et l'on y détermine l'alcali libre au moyen d'un acide titré en employant comme indicateur le méthyl-orange.

La méthode que je viens de décrire est basée sur ce fait que les alcalis caustiques transformant le sulfocyanure de cuivre en oxyde cuivreux et en sulfo-cyanure alcalin. Ce dernier corps est neutre ou méthyl-orange.

La réaction s'effectue quantitativement d'après l'équation suivante :

$$2CuSCAz + 2NaOH = Cu^2(OH)^2 + 2NaSCAz.$$

Comme on le voit, un équivalent de soude caustique correspond à un équivalent de cuivre, de telle sorte que la méthode n'exige pas de titrage empirique.

Antimoine. — L'antimoine est déterminé par la méthode de Mohr. On réduit l'acide antimonique par la méthode de Gooch et Gruener (1) et l'on titre à l'iode en solution alcaline. Ce procédé est bien supérieur à la méthode oxydimétrique de Thompson (2) ou à telle autre méthode basée sur la séparation de l'étain.

Plomb. — Le plomb est précipité à l'état de sulfate que l'on filtre sur un creuset de Gooch et que l'on pèse après calcination.

Etain. — L'étain est pesé à l'état d'oxyde. En présence d'antimoine, on le détermine par différence.

Arsenic. — L'arsenic est déterminé par la méthode de distillation proposée par Lundin et décrite par Blair dans son mémoire sur l'analyse du fer.

Phosphore. — On le dose à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Observations générales

Lorsqu'un alliage est traité par l'acide nitrique, on obtient un résidu insoluble plus ou moins blanc. Ce résidu contient tout l'étain et une partie seulement de l'antimoine, du fer, de l'arsenic, du phosphore, du cuivre et du plomb. La proportion de ces deux derniers métaux est cependant très faible, bien que celle de cuivre puisse atteindre plusieurs milligrammes (? Il n'existe pas de méthode qui permette d'obtenir un résidu exempt de cuivre et de fer. Si l'excès d'acide nitrique est chassé en totalité, et si le résidu est repris par l'acide nitrique dilué, il est possible de retenir tout le fer dans le résidu, pourvu que l'étain soit en quantité notable. La même observation s'applique à l'arsenic et à l'antimoine ; mais on ne peut se baser d'une façon absolue sur ce fait pour l'analyse quantitative. En tout cas, le résidu insoluble provenant de l'attaque d'un bronze ou d'un laiton ne peut jamais être considéré comme de l'oxyde d'étain pur, et pesé comme tel.

Je sépare le fer, le cuivre et le plomb du résidu d'étain et d'antimoine en fondant ce résidu avec de l'hyposulfite de soude et reprenant la masse par l'eau. L'hyposulfite de soude est d'un emploi plus commode et plus rapide, comme fondant, que le mélange de soufre et de carbonate de soude.

En l'absence du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, et si l'on veut, pour économiser du temps, déterminer le poids d'oxyde d'étain par différence, on peut calciner le résidu insoluble, le fondre avec de l'hyposulfite de soude, reprendre par l'eau et séparer par filtration les sulfures de plomb, de cuivre et de fer. Le filtre est alors humecté avec de l'acide nitrique, et calciné dans le même creuset, dont le poids n'a pas été sensiblement modifié par la fusion précédente (3). Le poids ainsi déterminé est retranché de celui du résidu primitif. La différence représente l'oxyde d'étain.

---

(1) *Amer. Jour. Sc.*, XLII, 233.— (2) *Jour. Soc. Chem. Ind.*, XV, 255 ; *Moniteur scientifique*, avril 1897, p. 301.

(3) Il est étrange de recommander un pareil procédé, alors qu'il s'agit précisément de déterminer un faible poids d'oxydes. (*Note du traducteur*).

Il y a évidemment, dans ce mode d'opérer, une légère erreur : le plomb existant dans le résidu a été pesé à l'état d'oxyde dans le premier cas, tandis qu'on le pèse à l'état de sulfate dans le second. Si donc l'échantillon primitif renferme une quantité notable de ce métal, l'erreur pourra ne pas être négligeable. D'autre part, si l'on n'humecte pas le filtre d'acide nitrique, le fer n'est transformé qu'en oxyde magnétique par la calcination, alors qu'il avait été pesé précédemment à l'état de peroxyde ; quant au plomb, il se trouvera sous une forme indéterminée.

Dans l'analyse complète d'un alliage contenant du zinc, il est essentiel de séparer le fer dès qu'on arrive à cette première phase de l'opération. Comme, d'autre part, le cuivre et le plomb extraits du résidu insoluble doivent être rajoutés à la solution principale, il sera beaucoup plus difficile de séparer ces métaux après calcination du précipité de sulfures que de précipiter directement l'étain à l'état de sulfure dans le liquide provenant de la dissolution de la masse fondue, et de le peser après l'avoir transformé en oxyde. Ce dernier mode opératoire présente l'avantage de pouvoir être appliqué en présence du phosphore.

En ce qui concerne la séparation du phosphore et de l'étain, Hempel (1) indique qu'on retrouve toujours un peu de phosphore dans le précipité de sulfure d'étain obtenu avec l'hydrogène sulfuré. Cette observation s'applique-t-elle également au sulfure d'étain obtenu en acidulant la liqueur provenant de la dissolution de la masse fondue ? Je n'en sais rien ; mais c'est peu probable. En tout cas, la proportion de phosphore entraîné serait trop faible pour affecter sensiblement les résultats d'un dosage d'étain dans un bronze phosphoreux. L'arsenic, par contre, restera en grande partie avec le précipité d'étain, à moins qu'on ne l'ait séparé au préalable.

Lorsque la liqueur nitrique séparée du résidu d'étain est évaporée avec un peu d'acide sulfurique pour séparer le plomb, une nouvelle quantité d'antimoine se précipite. Le sulfate de plomb ne peut être séparé par l'acétate d'ammoniaque, car ce réactif agit également sur l'acide antimonique. La présence d'un grand excès d'acide sulfurique évite une nouvelle précipitation de l'antimoine ; mais, par contre, elle gêne la précipitation ultérieure du cuivre à l'état de sulfocyanure. L'addition d'un peu d'acide tartrique empêche également la précipitation de l'antimoine sans gêner la précipitation ultérieure du cuivre ; mais elle a pour conséquence de redissoudre une trace de plomb. Dans les essais ordinaires, la proportion de plomb redissous peut être négligée, d'autant plus qu'on peut récupérer ce plomb, si on le juge convenable, dans une phase ultérieure de l'analyse.

Les alliages contenant de l'antimoine sont généralement pauvres en cuivre et exempts de zinc. Il faut, cependant, compter avec les exceptions ; et, dans le cas de la présence simultanée du zinc et de l'antimoine, la précipitation du cuivre par le sulfocyanure n'est plus recommandable, car le mode opératoire devient alors très compliqué. Dans ce cas, on emploie un excès d'acide sulfurique pour empêcher la reprécipitation de l'antimoine avec le sulfate de plomb, et, dans la liqueur débarrassée de plomb, on précipite à la fois le cuivre et l'antimoine à l'état de sulfures. Il suffit ensuite de les séparer par la soude caustique. Dans le résidu, le cuivre peut être évidemment déterminé par la méthode au sulfocyanure ; mais, comme il n'est mélangé d'aucun autre métal, on peut aussi le titrer à l'iode après l'avoir amené sous une forme convenable.

Dans le liquide séparé des sulfures par filtration, on dose le zinc à l'état de phosphate. Il est bon de rappeler que, pour le dosage exact du zinc, il est préférable de redissoudre le précipité de sulfure, après avoir séparé l'antimoine, et de reprécipiter la solution pour éviter toute perte de zinc.

La transformation des sulfures d'étain et d'antimoine mélangés en oxydes par calcination entraîne toujours une légère erreur, le mode de traitement ne devant pas être le même pour chacun de ces sulfures. Par traitement à l'acide nitrique fumant, le soufre combiné est complètement oxydé, et une simple calcination au bec Bunsen transformera la totalité du pentoxyde d'antimoine en tétroxyde. Mais, tandis qu'il est nécessaire de chauffer le précipité d'étain au rouge blanc pour le débarrasser de toute trace d'eau, le précipité d'antimoine ne peut être soumis à cette température sans inconvénient. Au lieu d'adopter le chiffre fourni par la pesée réelle du mélange des deux oxydes calcinés au bec Bunsen, on aura un résultat plus exact en retranchant 0,1 °/₀ pour chaque teneur en étain égale à 20 °/₀.

Les sulfures d'étain et d'antimoine, tels qu'on les obtient en reprécipitant la liqueur obtenue par dissolution de la masse fondue, sont mélangés d'une forte proportion de soufre libre qu'on ne peut oxyder complètement par l'acide nitrique fumant en une seule évaporation. Dans les analyses très exactes, il sera préférable de laver le précipité au sulfure de carbone ; mais, en général, il suffira de conduire la calcination du précipité avec un peu de soin pour arriver à de bons résultats. Après évaporation à sec en présence d'acide nitrique fumant, le précipité est filtré, séché, puis porté à une température juste suffisante pour enflammer le soufre. On l'humecte alors de nouveau avec un peu d'acide nitrique avant la calcination finale. Ce point est d'une grande importance Bien entendu, le filtre doit être brûlé à part.

Lorsque les oxydes d'étain et d'antimoine calcinés sont dissous par fusion avec un alcali caustique ou carbonaté, puis transformés en perchlorures acides, l'iode réduit seulement le sel d'antimoine. Je préfère réduire le volume du liquide, par deux fois, à 50 centimètres cubes en le faisant bouillir pour chasser la totalité de l'iode mis en liberté. Dans cette opération, la coloration du liquide n'est pas un guide sûr de la présence ou de l'absence d'iode. Mais si la teinte jaune fonce visiblement lorsque le volume du liquide est réduit à 50 centimètres cubes, il faut étendre d'eau et recommencer l'évaporation sans la pousser aussi loin que la première fois. En négligeant cette précaution, on risque de perdre un peu d'antimoine par volatilisation.

D'après Fresenius, la séparation du cuivre et du zinc par l'hydrogène sulfuré donne rarement les résultats exacts J'ai analysé un grand nombre de précipités de sulfure de cuivre obtenus en traitant par l'hydrogène sulfuré des dissolutions de laiton additionnées de 95 centimètres cubes d'acide chlorhy-

(1) *Berichte*, XXII, 2478.

driqué concentré pour un volume de 200 centimètres cubes, et j'ai constaté qu'ils renfermaient invariablement des quantités appréciables de zinc. La précipitation au sulfocyanure ne présente pas cette cause d'erreur, et, si l'on a soin de chasser les acides volatils au moyen d'une quantité d'acide sulfurique aussi faible que possible, la proportion de cuivre qui échappe à la précipitation est absolument négligeable.

Ce précipité de sulfocyanure cuivreux ne peut être séché et pesé sous cette forme, comme semblerait le laisser supposer Fresenius. En fait, cette méthode est absolument inapplicable.

L'excès de sulfocyanure d'ammonium ne gène en rien la précipitation ultérieure du zinc à l'état de phosphate. Quant à la neutralité de la solution, elle est très exactement déterminée au moyen du méthyl-orange. Si le sulfocyanure d'ammonium est remplacé par celui de potassium, le précipité de phosphate de zinc n'est jamais pur, et il arrive même qu'il fonde lorsqu'on le chauffe au rouge sombre. Les résultats, dans ce cas, sont donc inutilisables.

Analyse des bronzes et laitons exempts d'antimoine

On attaque 1 gramme d'alliage par l'acide nitrique concentré, et l'on chasse complètement l'acide au bain-marie. On reprend par 50 centimètres cubes d'acide nitrique à 3 %, on fait bouillir cinq minutes et l'on filtre. On calcine le filtre et son contenu dans un creuset de porcelaine, on broie le résidu avec un agitateur en verre et on le fond avec un excès d'hyposulfite de soude. On reprend la masse fondue par un peu d'eau, on laisse en digestion jusqu'à ce que le liquide soit d'un jaune limpide, et l'on sépare les sulfures insolubbles par filtration. Si l'échantillon ne contient pas d'arsenic, on détermine l'étain dans le liquide filtré en l'acidulant par l'acide chlorhydrique, filtrant le précipité de sulfure d'étain et lavant à l'acétate d'ammoniaque. On calcine à basse température jusqu'à combustion complète du soufre, et l'on termine au rouge vif.

Les sulfures de cuivre, plomb et fer récupérés du produit de la fusion sont dissous par ébullition avec de l'acide nitrique à 20 %. Dans la solution claire on précipite le fer par l'acétate d'ammoniaque. Le liquide filtré est ajouté à la solution principale, et le tout est évaporé avec le moins possible d'acide sulfurique. Le sulfate de plomb est filtré sur un creuset de Gooch et pesé.

Dans la solution claire on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure que l'on titre ensuite par la méthode que j'ai indiquée précédemment. Le liquide filtré est neutralisé, et l'on y précipite le zinc par le phosphate d'ammoniaque en observant les précautions énumérées plus haut.

Le phosphore est déterminé sur un échantillon à part que l'on dissout dans l'eau régale. La dissolution, rendue alcaline, est précipitée par l'hydrogène sulfuré, et le mélange de sulfures est séparé par filtration. Dans le liquide clair on précipite le phosphore par la mixture magnésienne d'après la méthode connue. Si l'analyse qualitative a indiqué la présence d'arsenic dans l'alliage, on redissout le précipité magnésien dans l'acide chlorhydrique, on réduit l'arsenic par ébullition avec de l'acide sulfureux et on le précipite par l'hydrogène sulfuré. Dans le liquide filtré on précipite le phosphore par la solution molybdique, on recueille le précipité sur un creuset de Gooch et on le pèse.

L'arsenic est déterminé sur un échantillon à part d'après la méthode de Lundin, telle que l'a décrite Blair. Cependant, j'estime qu'une seule évaporation à sec en présence d'acide sulfurique est suffisante.

Lorsqu'on dose l'étain par fusion avec l'hyposulfite de soude, la liqueur obtenue par dissolution de la masse fondue doit être débarrassée d'arsenic par la mixture magnésienne. On dose alors l'étain dans la liqueur filtrée, comme je l'ai indiqué précédemment.

Dans l'analyse des laitons, on peut obtenir des résultats plus rapides, quoique moins exacts, en titrant le cuivre à l'iode et le zinc au ferrocyanure. Dans ce cas, on conduit l'analyse exactement comme je l'ai dit plus haut, jusqu'à la filtration du précipité de sulfate de plomb. On additionne alors le liquide filtré de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et l'on y précipite le cuivre par ébullition avec des rognures d'aluminium. Pour le traitement ultérieur du cuivre précipité, je renvoie le lecteur au mémoire de Low déjà mentionné. Enfin, le liquide débarrassé de cuivre est titré au ferrocyanure d'après la méthode de Stone.

Analyse des métaux blancs contenany de l'antimoine

On procède comme dans l'analyse des bronzes jusqu'à la séparation du plomb par évaporation en présence d'acide sulfurique. Mais, dans ce cas, on emploie 15 centimètres cubes au lieu de 2. On dilue de 85 centimètres cubes d'eau, et l'on filtre sans attendre et sans faire bouillir. On sèche le sulfate de plomb et on le pèse.

Dans la solution claire, on précipite le cuivre et l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. On filtre le liquide, on le débarrasse de l'hydrogène sulfuré par ébullition, on oxyde par l'acide nitrique le soufre précipité et l'on précipite le zinc à l'état de phosphate en solution neutre.

Les sulfures de cuivre et d'antimoine sont chassés dans le verre qui a servi à la précipitation. On fait bouillir le mélange avec un peu de soude caustique passée au préalable sur le filtre qui contenait le précipité. On filtre de nouveau pour séparer le sulfure de cuivre, et la solution claire, qui renferme l'antimoine, est ajoutée à la liqueur provenant de la dissolution de la masse fondue (fusion du résidu primitif avec l'hyposulfite de soude). Quant au résidu de sulfure de cuivre, il est redissous par ébullition avec de l'acide nitrique (densité : 1 20). La solution est neutralisée et titrée à l'iode et à l'hyposulfite.

La solution alcaline, qui contient maintenant tout l'antimoine et l'étain, est acidulée par l'acide chlorhydrique, et les sulfures précipités sont séparés par filtration. On lave, comme précédemment, à l'acétate d'ammoniaque ; après séchage, on sépare le précipité du filtré, on brûle celui-ci avec soin, on ajoute le précipité et l'on calcine le tout. On opère, pour cette calcination, comme je l'ai indiqué lorsque les sulfures sont mélangés de soufre libre. Ayant déterminé le poids des deux oxydes ensemble, il reste à titrer l'antimoine de la manière suivante :

On broie le mélange d'oxydes dans le creuset qui a servi à leur calcination et l'on fait passer la poudre dans un creuset en argent contenant environ 6 grammes de potasse caustique fondue au préalable. On pèse de nouveau le creuset de porcelaine pour déterminer exactement la quantité d'oxydes soumise à la suite des essais.

Après fusion, on reprend par l'eau, on ajoute 5 grammes d'acide tartrique et l'on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique dilué. On fait passer le liquide dans une fiole, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 1,5 gramme d'iodure de potassium en ayant soin de ne pas diluer le liquide au-delà de 100 centimètres cubes. On évapore rapidement à 50 centimètres cubes, en observant les précautions déjà indiquées à ce sujet, on étend le liquide à 100 centimètres cubes au moyen d'eau bouillante, et l'on évapore de nouveau à 50 centimètres cubes. L'antimoine est alors complètement réduit.

On refroidit, on ajoute une pincée de phénolphtaléine sèche et de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. On fait disparaître la teinte rose au moyen d'acide chlorhydrique dilué, on refroidit de nouveau, on ajoute de l'empois d'amidon et 50 centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de soude, et l'on titre enfin au moyen d'une solution décinormale d'iode jusqu'à coloration bleue.

En opérant de cette manière, j'ai constaté que 1 centimètre cube de solution d'iode correspond à 0,00615 gramme d'antimoine. La théorie indique 0,0060 gramme.

L'étain est obtenu par différence, en ayant soin de calculer l'antimoine en Sb^2O^4. Pour chaque teneur d'étain égale à 20 $^0/_0$, on retranche 0,1 $^0/_0$ pour les motifs que j'ai déjà indiqués.

En terminant, je ferai remarquer que toute méthode d'analyse qui ne tient pas compte de la solubilité de l'oxyde d'antimoine dans l'acide nitrique pendant l'attaque de l'alliage ne peut conduire qu'à des résultats faux. La perte, de ce chef, atteint 2 à 3 $^0/_0$ lorsqu'on opère sur 1 gramme d'alliage.

Dosage du plomb dans ses minerais.

Par **M. Richard K. Meade.**

(*Journal of the American Chemical Society*, XIX, nº 5).

Dans la méthode ordinaire d'essai des minerais de plomb par voie humide, le mode opératoire le plus fréquemment adopté consiste à précipiter le plomb à l'état de sulfate en traitant le minerai par un mélange d'acides nitrique et sulfurique et en évaporant de manière à chasser le premier de ces deux acides. Le résidu, qui contient le sulfate de plomb et la gangue, est recueilli sur un filtre, lavé et redissous soit dans le tartrate d'ammoniaque, soit dans l'acétate d'ammoniaque, soit enfin dans l'hyposulfite de soude. Le plomb est ensuite précipité à l'état d'oxalate ou de chromate, et, dans ce cas, déterminé volumétriquement ; ou bien précipité à l'état de sulfure, et, dans ce cas, déterminé par pesée. Enfin, un dernier procédé consiste à peser le mélange de sulfate de plomb et de gangue, à le traiter par le tartrate ou l'acétate d'ammoniaque et à le peser de nouveau après filtration, lavage, séchage et calcination.

De toutes ces méthodes, la première est inexacte, la troisième est trop longue, et toutes deux sont inapplicables lorsque le minerai renferme du calcium, du baryum ou du strontium. La seconde méthode est encore la plus exacte ; mais c'est aussi la plus longue.

La méthode que je propose permet de doser très simplement le plomb dans ses minerais ; je m'empresse d'ajouter qu'elle manque également d'exactitude lorsque l'échantillon renferme de la chaux, de la baryte ou de la strontiane, ces oxydes passant à l'état de sulfates insolubles qui sont comptés comme sulfate de plomb.

Voici le mode opératoire :

On pèse environ 1 gramme de minerai (suivant sa richesse) dans une capsule de platine que l'on recouvre d'un verre de montre. On ajoute 40 à 50 centimètres cubes d'un mélange de 1 partie d'acide sulfurique (d = 1,84) et de trois parties d'acide nitrique (d = 1,42). On chauffe la capsule sur une plaque de tôle ou au bain-marie, ou bien encore au bain de sable, jusqu'à ce que l'attaque paraisse complète. On retire le verre de montre qu'on rince avec soin dans la capsule, on ajoute 10 à 15 centimètres cubes d'acide fluorhydrique et l'on évapore jusqu'à ce que les fumées blanches d'acide sulfurique commencent d'apparaître. On retire la capsule du feu et on la laisse refroidir. On étend à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée, on agite pour bien dissoudre tous les sels solubles, et on filtre. On lave d'abord avec une solution d'acide sulfurique à 2 $^0/_0$, puis à l'alcool. Après dessication, on brûle le filtre et l'on calcine le précipité séparément. On pèse finalement le sulfate de plomb.

Les minerais de plomb renferment rarement de la baryte et de la strontiane. Quant à la chaux, qui se rencontre parfois dans la galène sous forme de calcite, on peut l'éliminer au début en traitant la prise d'essai par l'acide chlorhydrique et filtrant. Le résidu, qui contient tout le plomb (?), peut alors être traité comme je l'ai indiqué plus haut.

Pour les analyses exactes, et lorsque le minerai ne renferme qu'une petite proportion de chaux, il est préférable de laver le précipité de sulfate de plomb, d'abord par décantation et ensuite sur le filtre même, avec une solution d'acide sulfurique à 2 $^0/_0$. On peut ainsi éliminer d'une façon très complète jusqu'à 4 $^0/_0$ de sulfate de chaux.

Dosage du plomb dans les céruses, litharges, etc.

Par M. J. K Wainwright.

(*Journal of the American Chemical Society*, XIX, n° 5).

Ayant eu l'occasion de faire un grand nombre de dosages de plomb dans des échantillons de céruse, de litharge, etc., j'ai recherché une méthode à la fois simple et rapide permettant d'analyser ces produits commerciaux avec une approximation de 0,2 — 0,3 %.

J'ai étudié un certain nombre de méthodes volumétriques actuellement en usage ; mais, à l'exception d'une seule, toutes les autres ne m'ont paru présenter aucun avantage sérieux sur la méthode classique de dosage gravimétrique du plomb à l'état de sulfate ou de chromate.

La seule méthode avantageuse est celle de Crookes, ou du moins une modification de cette méthode. Elle consiste à traiter une solution neutre de sel de plomb (le nitrate, par exemple, neutralisé avec soin par l'ammoniaque ou le carbonate de soude) par un excès d'acétate de soude, puis à titrer la solution ainsi préparée au moyen du bichromate de potasse. La fin de la réaction est indiquée par le précipité rouge que donne une goutte de la liqueur avec une goutte de nitrate d'argent placée sur une soucoupe de porcelaine.

En suivant cette méthode, telle que Crookes l'a décrite, on arrive difficilement à des résultats concordants. Le titrage, au contraire, ne présente plus de difficultés, lorsqu'on observe les modifications que je vais décrire.

Pour déterminer le plomb dans un échantillon de litharge, par exemple, on opère de la manière suivante.

On dissout 1,00 à 1,25 gramme de l'échantillon dans 10 — 15 centimètres cubes d'acide nitrique (d = 1,20), on alcalinise par l'ammoniaque et l'on ajoute un grand excès d'acide acétique. On porte à l'ébullition, et on laisse tomber goutte à goutte la solution titrée de bichromate de potasse. Lorsque la presque totalité du plomb est précipité, on porte de nouveau à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité de chromate de plomb, qui était d'abord jaune clair, passe à l'orangé. On continue alors l'addition de bichromate goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction soit presque terminée, ce que l'on constate facilement à ce que la solution s'éclaircit en même temps que le précipité gagne rapidement le fond du vase. Si l'on a pris soin de faire bouillir après chaque addition de réactif, ce phénomène s'observe généralement lorsqu'il ne reste plus qu'un demi-centimètre cube de bichromate à ajouter. On termine l'opération en procédant à des touches au nitrate d'argent sur une soucoupe de porcelaine.

La solution de bichromate doit être préparée de telle sorte qu'un centimètre cube corresponde exactement à 0,01 gramme de plomb métallique. On la titre au moyen de plomb pur ou de carbonate de plomb pur dans lequel le métal a été dosé gravimétriquement.

Les points principaux à observer pour arriver à de bons résultats sont les suivants :

1° La solution de sel de plomb doit être aussi concentrée que possible, et nettement acidifiée par l'acide acétique.

2° Elle doit être exempte d'autres métaux, en particulier de ceux qui peuvent se présenter à un degré inférieur d'oxydation Il faut surtout éviter la présence de l'étain et de l'antimoine, à moins qu'ils n'aient été complètement oxydés par des évaporations répétées en présence d'acide nitrique fumant, car ils réduisent le bichromate de potasse et conduiraient, par conséquent, à des résultats trop élevés. Il faut également éviter la présence du bismuth qui précipite, comme le plomb, à l'état de chromate.

3° Pendant le titrage, la solution doit être maintenue à une température aussi voisine que possible du point d'ébullition.

4° La solution de bichromate ne doit être ni trop concentrée ni trop diluée, et cela pour différents motifs. Le titre indiqué par Crookes me semble beaucoup trop élevé, et l'erreur qui en résulte est très appréciable, à moins d'opérer sur une forte prise d'échantillon, ce qui présente de sérieux inconvénients. D'autre part, la solution doit être suffisamment concentrée pour que l'addition d'une goutte ou deux dans 100-120 centimètres cubes de liquide permette de distinguer nettement la fin de la réaction par une simple touche au nitrate d'argent. Le titre que j'ai donné plus haut (1 centimètre cube = 0,01 gramme de plomb) me semble répondre très bien aux besoins des essais ordinaires.

5° Le titre de la solution d'argent ne doit pas excéder 2 à 3 %.

La méthode s'applique très bien à l'essai des céruses, miniums, litharges, etc., ainsi que des minerais dans lesquels le plomb existe à l'état de carbonate.

Dans le cas du minium, la prise d'essai est attaquée par l'acide nitrique de densité 1,20 à l'ébullition. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution diluée d'acide oxalique jusqu'à ce que l'oxyde de plomb formé soit complètement redissous. Si le minium renferme des matières organiques (comme c'est le cas des vermillons du commerce auxquels on ajoute un peu de matière colorante), la solution doit être filtrée avant d'être soumise au titrage.

La céruse peut être dissoute directement dans l'acide acétique dilué, et la solution est soumise au titrage sans filtration préalable.

La méthode peut être encore employée avec avantage dans le cas des plombs d'œuvre et des alliages contenant de l'étain et de l'antimoine. Mais alors il faut procéder à une oxydation complète et filtrer la solution avant le titrage. Si elle renferme de l'argent, celui-ci devra être précipité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium. La petite quantité de chlorure présent dans la solution résultante ne gêne pas la réaction finale du titrage, surtout si l'on a soin d'employer, pour les touches, des gouttes de nitrate d'argent un peu plus grosses.

Analyse de la soude caustique.

Par MM. **P. Dobriner** et **W. Schranz.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 455).

L'analyse de la soude caustique comporte le dosage de l'alcali caustique et celui du carbonate de soude. Deux méthodes peuvent être employées pour cette analyse. On détermine l'alcalinité avant et après l'élimination du carbonate par le chlorure de baryum, ou bien on détermine l'alcalinité totale en même temps que l'acide carbonique. Dans une série d'expériences comparatives, nous avons trouvé que, d'après la première méthode, la teneur en carbonate de soude paraît de 1 à 2 °/₀ supérieure à la teneur réelle, et, naturellement, la teneur en soude caustique se trouve abaissée dans la même proportion. Nous avons constaté que la cause de cette erreur résidait dans l'emploi de filtre à plis durci pour filtrer les liquides alcalins traités par le chlorure de baryum. Ces filtres paraissent absorber des quantités notables d'alcali. Mais si l'on emploie des filtres à analyse, cette erreur disparaît, et les deux méthodes donnent des résultats concordants. Il convient de bien laisser se déposer le précipité de carbonate de baryte et d'employer une quantité déterminée de liquide clair pour le dosage de l'alcali caustique.

Des résultats suffisamment exacts peuvent encore être obtenus par la méthode suivante :

2 gr. 65 de soude caustique dissous dans 50 centimètres cubes d'eau sont additionnés de phénolphtaléïne et titrés avec de l'acide sulfurique normal jusqu'à disparition de la coloration rouge. On ajoute ensuite 3 centimètres cubes d'acide normal de plus, on fait bouillir pendant cinq minutes pour chasser l'acide carbonique et on titre l'excédent d'acide par de la soude normale.

Soit a le nombre de centimètres cubes d'acide normal employé dans le premier titrage et b le nombre de centimètres cubes d'acide normal employé dans le second titrage (après élimination de l'acide carbonique). La soude caustique contient alors :

$$2(2a - b)\ \%\ Na^2CO^3 \text{ correspondant à } NaOH \text{ et } 4(b - a)\ \%\ Na^2CO^3.$$

On sait que cette méthode repose sur le fait que, dans le premier titrage, la totalité de l'alcali caustique est neutralisée, et la moitié du carbonate se transforme en bicarbonate :

$$NaOH + Na^2CO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + NaHCO^3$$

Ce fait a servi de point de départ à un grand nombre de méthodes de dosage de l'alcali caustique à côté du carbonate, mais ces méthodes ne donnent des résultats exacts que lorsque la quantité de carbonate en présence est très petite.

Lunge recommande de titrer d'abord avec la phénolphtaléïne comme indicateur, jusqu'à décoloration, et de continuer ensuite avec l'orangé de méthyle comme indicateur. Ceux qui n'aiment pas à employer l'orangé de méthyle comme indicateur pourront tirer parti de la méthode que nous venons de proposer.

Titrage des sels stanneux au moyen de l'iode.

Par **M. J. W. Young.**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1897, p. 809).

Fresenius décrit brièvement une méthode proposée par Lenssen pour le titrage des sels stanneux au moyen de l'iode en solution neutre ou faiblement alcaline. Comme je l'ai montré dans un travail antérieur, il paraissait évident que l'action de l'iode sur le chlorure stanneux n'était quantitative qu'en solution acide. L'étude plus approfondie de cette réaction a confirmé cette manière de voir, et a fait ressortir la possibilité de titrer les sels stanneux avec une grande précision, bien entendu à la condition que la solution examinée soit exempte d'agents réducteurs ou oxydants.

Le mode opératoire est très simple et consiste à dissoudre le sel stanneux, de préférence dans l'acide chlorhydrique étendu, à ajouter une solution d'amidon et une solution titrée d'iode jusqu'à coloration bleue. Les précautions suivantes sont indispensables :

1° Il faut avoir soin d'éviter l'oxydation de la solution de sel stanneux par l'air atmosphérique. La solution doit être rapidement préparée et aussitôt titrée.

2° Le titrage étant effectué en solution acide, il importe que l'iodure de potassium employé pour préparer la solution titrée d'iode soit exempte d'iodate. Dans le cas contraire, l'iodate se décomposerait par l'action de l'acide avec mise en liberté d'acide iodique qui, à son tour, mettrait en liberté l'iode de l'iodure de potassium, ce qui fausserait les résultats du titrage.

Etant donné que l'hyposulfite de soude ne peut pas être employé en solution acide pour établir le titre de la solution d'iode, on peut avoir recours au chlorure stanneux. Sous une couche d'huile minérale, la solution de ce sel s'altère moins rapidement. Mais, pour avoir des résultats exacts, il convient de vérifier aussi souvent que possible le titre de cette solution.

La méthode la plus commode pour préparer la solution de chlorure stanneux consiste à traiter de l'étain métallique par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que la réaction commence à se ralentir. On filtre rapidement sur de l'amiante et on garde la solution filtrée sous une couche d'huile minérale. Pour préparer la solution étendue pour le titrage, on détermine approximativement le titre de la solution concentrée, on étend un volume déterminé de la solution de la quantité voulue d'eau, et on détermine le titre exact de la solution étendue.

Le titre de la solution d'iode doit être établi préalablement par la méthode nouvelle sur l'hyposulfite de soude.

J'ai fait, par la méthode que je propose, une série de dosages de chlorure stanneux dans le sel $K^2SnCl^4, 2H^2O$ décrit par Richardson. La concordance des nombres est assez bonne, bien que, comparés à la théorie, les nombres obtenus soient de 0,3 à 0,4 % au-dessus de la vérité.

J'ai pensé que la cause de cette différence résidait dans le fait que le titre initial de la solution d'iode a été établi dans des conditions différentes de celles qui servaient au dosage même, c'est-à-dire, en solution neutre au lieu de solution acide. En général, le titrage de l'iode avec l'hyposulfite donne des résultats légèrement au-dessus de la vérité.

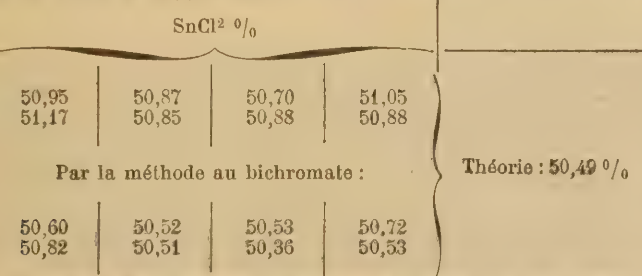
J'ai alors employé la méthode suivante pour établir le titre de la solution d'iode. Une solution de chlorure stanneux a été préparée de manière que son titre fût approximativement équivalent à celui de la solution d'iode. D'autre part, des portions de bichromate de potasse chimiquement pur ont été pesées et titrées avec la solution de chlorure stanneux jusqu'à réduction du bichromate. La solution réduite a été de nouveau titrée avec la solution d'iode et l'amidon comme indicateur. La coloration verte du chlorure de chrome n'empêche pas d'observer l'apparition de la coloration bleue.

La réaction entre le bichromate de potasse et le chlorure stanneux a lieu suivant l'équation :

$$K^2Cr^2O^7 + 3SnCl^2 + 14HCl = 2HCl + 2CrCl^3 + 7H^2O + SnCl^4.$$

La quantité de chlorure stanneux employée pour réduire le bichromate étant strictement équivalente à la quantité d'iode employée pour l'oxyder de nouveau, les titres respectifs des deux solutions sont faciles à calculer. De cette manière j'ai trouvé que 1 centimètre cube de la solution de chlorure stanneux correspondait à 0,004178 gr. d'iode.

Les nombres suivants représentent les résultats du titrage du chlorure stanneux dans le sel $K^2SnCl^4, 2H^2O$ par la méthode à l'hyposulfite.



$SnCl^2$ %				
50,95 51,17	50,87 50,85	50,70 50,88	51,05 50,88	Théorie : 50,49 %
Par la méthode au bichromate :				
50,60 50,82	50,52 50,51	50,53 50,36	50,72 50,53	

La méthode offre l'avantage d'être moins sensible à la présence des substances étrangères que la méthode usuelle de titrage par le chlorure ferrique et le permanganate. Les titrages peuvent être effectués en présence d'iodures et de bromures et en présence de sels ferriques qui empêchent le titrage par la méthode au permanganate.

Titrage des groupes nitro dans les composés organiques.

Par MM. S. W. Ioung et R. E. Swain.

(*Journ. of the Am. Chem. Soc.*, 1897).

Ainsi que nous l'avons montré dans notre note sur le *Titrage des sels stanneux au moyen de l'iode*, il est possible de déterminer exactement la quantité d'étain à l'état de sels stanneux dans une solution en se servant d'une solution titrée d'iode. Ceci nous a suggéré l'idée d'utiliser les propriétés réductrices du chlorure stanneux pour déterminer certains agents oxydants. Les résultats suivants montrent qu'il est possible d'employer ce procédé pour la détermination volumétrique des groupes nitro dans la dinitrobenzine.

Le dosage exige : 1° une solution titrée d'iode dont la valeur est exactement connue ; 2° une solution étendue de chlorure stanneux, de préférence de concentration telle que chaque centimètre cube de cette solution soit équivalent à environ 3 centimètres cubes de la solution d'iode. L'emploi d'une solution aussi forte a pour but d'éviter la nécessité d'en employer un trop grand volume.

Le mode opératoire est celui-ci :

Des quantités pesées de dinitrobenzine pure qui avait été recristallisée dans l'alcool, ont été placées dans des fioles Erlenmeyer de 500 centimètres cubes de capacité ; 10 à 15 centimètres cubes d'alcool ont été ajoutés dans chaque fiole pour dissoudre les échantillons. Le rapport exact entre la solution d'iode et la solution de chlorure stanneux a été exactement déterminé, les fioles ont été reliées à un appareil à acide carbonique, et, l'air ayant été déplacé, le bouchon de chaque fiole a été enlevé et un léger excès de chlorure stanneux a été ajouté. Les fioles ont été de nouveau mises en communication avec l'appareil à acide carbonique pendant toute la durée de la réduction. Pour accélérer cette opération, les fioles sont chauffées au bain-marie. Dans ces conditions, une heure à une heure et demie suffit pour que la réduction soit complète. L'addition de 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré semble accélérer la réduction.

L'opération terminée, les fioles sont retirées du bain-marie, le chlorure stanneux en excès est titré avec la solution d'iode, et le volume net de la solution de chlorure stanneux employé est calculé.

La réaction la plus probable entre le groupe nitro et le chlorure stanneux correspond à l'équation suivante :

$$RAzO^2 + 3SnCl^2 + 7HCl = RAzH^2.HCl + 3SnCl^4 + 2H^2O.$$

Les résultats analytiques obtenus confirment cette manière de voir.

La réaction entre l'iode et le chlorure stanneux ayant lieu suivant l'équation :

$$2SnCl^2 + 4I = SnCl^4 + SnI^4$$

il s'ensuit qu'un facteur peut être obtenu qui représente l'équivalent en groupe nitro de la solution d'iode. Connaissant le rapport entre la solution d'iode et la solution de chlorure stanneux, on peut calculer le volume de la première qui correspond au volume employé de la dernière ; ensuite, d'après l'équivalent en groupe nitro de la solution d'iode, il est facile de calculer la teneur °/₀ en groupe nitro du corps analysé. Bien entendu, on pourrait aussi déterminer l'équivalent en groupe nitro du chlorure stanneux, mais le résultat serait moins satisfaisant que celui de l'iode, étant donné que la solution de chlorure stanneux s'altère rapidement.

Les nombres du tableau de gauche ont été choisis dans une série de déterminations des groupes nitro dans la dinitrobenzine.

Les 8 nombres du tableau de droite représentent les résultats d'une série de 8 analyses faites par notre méthode sur un seul et même produit. Ils montrent jusqu'à quel point la méthode mérite confiance :

AzO^2 %			AzO^2 %	
54,68	54,83		54,62	54,44
54,51	54,64	Théorie : 54,76 % AzO^2	54.48	54,49
54,76	54,66		54,61	54,44
54,94	54,92		54,40	54,44

Avec un peu de soin, l'exécution des analyses n'offre aucune difficulté.

Bien entendu, nous n'entendons pas affirmer que cette méthode peut être appliquée à l'analyse de tous les corps nitrés en général. Nous nous réservons d'étudier jusqu'à quel point elle peut être utilisée dans ce but.

Contribution à l'analyse de l'aluminium, par M. E. Sibbers (*Pharm. Zeitung*, t. 42, p. 622).

L'auteur a trouvé que les méthodes récemment proposées pour l'analyse quantitative de l'aluminium donnent, en ce qui concerne le silicium, des résultats au-dessous de la vérité. Cette erreur vient de ce qu'on ne tient pas compte de l'hydrogène silicié qui se dégage lorsqu'on fait dissoudre l'aluminium dans l'acide chlorhydrique. M. Moissan, par exemple, ne fait entrer en ligne de compte que le silicium qui se sépare à l'état de silice lors de la dissolution du métal. La présence de SiH^4 dans l'hydrogène dégagé se laisse reconnaître par son odeur désagréable ; elle peut être facilement décelée en faisant passer l'hydrogène dans un tube de verre peu fusible et chauffé au rouge. L'hydrogène silicié se décompose alors en hydrogène et silicium amorphe qui se dépose sous forme d'un enduit brun sur la paroi interne du tube.

L'auteur a utilisé cette propriété de l'hydrogène silicié pour doser approximativement le silicium qui se combine à l'hydrogène et se dégage à l'état de SiH^4 lorsque l'aluminium est dissous dans l'acide chlorhydrique. A cet effet, il emploie le dispositif suivant :

Le métal exactement pesé est introduit dans un ballon qui est fermé par un bouchon percé de trois trous : le premier livre passage à un entonnoir à robinet, le deuxième à un tube descendant jusqu'au fond du ballon et le troisième à un tube de dégagement. Ce dernier se rend dans un tube à chlorure de calcium, dont l'autre extrémité est reliée à l'aide d'un bouchon de caoutchouc à un tube courbé à angle droit. Ce dernier tube a 3 à 4 millimètres de diamètre, et son extrémité libre est dirigée en bas. Il est muni d'un fil de platine pour faciliter les pesées.

Après avoir fait sécher sur de l'acide sulfurique et pesé ce tube, on fait passer dans le ballon un

courant d'hydrogène pur et exempt d'hydrogène silicié. L'air déplacé, on allume l'hydrogène et on fait arriver par l'entonnoir à robinet, à l'intérieur du ballon, de l'acide chlorhydrique étendu et traité par quelques gouttes de chlorure de platine. On arrête le courant d'hydrogène dès que le dégagement d'hydrogène devient assez vif dans le ballon. Lorsque l'aluminium est entré en dissolution, on fait de nouveau passer un courant d'hydrogène pur à travers l'appareil pour déplacer les traces d'hydrogène silicié qui se trouvent encore dans le ballon.

La silice qui se forme lors de la combustion de l'hydrogène silicié, se dépose sur la paroi interne du tube de dégagement. On fait sécher ce tube sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant, et on pèse de nouveau. D'après la quantité de silice formée, il est facile de calculer la proportion de silicium dégagé à l'état d'hydrogène silicié. Voici, à titre d'exemple, l'analyse de trois échantillons d'aluminium.

	Aluminium employé	Silice formée	Si
I	10g,3846	0g,03125	0,14 %
II	16g,6043	0g,087	0,245 %
III	17g,2246	0g,0621	0,17 %

Les analyses récentes de différentes sortes d'aluminium ont donné en moyenne 0,3 % d'aluminium. Comme, dans ces analyses, il n'a pas été tenu compte du silicium qui se dégage à l'état d'hydrogène silicié lors de la dissolution du métal dans l'acide chlorhydrique, il faut reconnaître, d'après les expériences qui viennent d'être relatées, que la teneur en silicium de l'aluminium est à peu près double de celle qu'on admet généralement.

Dosage du potassium en utilisant la réduction du chloro-platinate de potassium par le formiate de soude, par M. B. Spollema (*Chemiker Zeitung*, 1897, n° 74, p. 739).

Dans ces dernières années, le dosage du potassium a fait l'objet de nombreuses publications et discussions. La cause en réside dans ce fait que les méthodes usuelles exigent trop de soin, et ne donnent entre les mains des chimistes expérimentés que des résultats approximatifs. Les méthodes les plus employées sont les méthodes abrégées ou simplifiées. Mais la simplification ne s'obtient qu'au dépens de l'exactitude des résultats. L'auteur énumère les sources d'erreur dont sont susceptibles les méthodes simplifiées, et signale à l'attention des chimistes une méthode qui est plus avantageuse que les précédentes.

La première source d'erreur réside dans ce qu'une certaine quantité de sel de potassium est entraînée mécaniquement par le sulfate de baryte lors de la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. D'autre part, le chlorure de baryum vient souiller le chloroplatinate de potassium.

Le mode de lavage du chloroplatinate de potassium a donné lieu à de nombreuses discussions. On ne peut obtenir des résultats plus ou moins exacts qu'en opérant avec le plus grand soin. Il faut que la solution aqueuse des sels doubles ne soit évaporée qu'à consistance sirupeuse et que le résidu soit bien broyé afin d'éliminer par le lavage les sels étrangers occlus dans les cristaux de chloroplatinate de potassium. Il importe encore de ne pas employer pour le lavage un excès d'alcool. On n'est pas non plus d'accord sur la concentration de l'alcool à employer.

La méthode que l'auteur préconise est celle de Cornewinder et Contamine. D'après cette méthode, une solution de 0,5 gr. de la substance à analyser est faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, additionnée de chlorure de platine et évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse. Après refroidissement, le résidu est traité par un mélange de 9 parties d'alcool à 95 % et de 1 partie d'éther, abandonné pendant quelques heures au repos, lavé avec le même mélange d'alcool et d'éther et porté sur un filtre. Le chloroplatinate de potassium est séparé en traitant le précipité sur le filtre par l'eau chaude. La solution chaude est transvasée dans une capsule de porcelaine et réduite par une solution de formiate de soude. Il est préférable de verser petit à petit la solution chaude de chloroplatinate de potassium dans une solution bouillante de formiate de potasse. On fait bouillir pendant un certain temps pour agglomérer le platine, on filtre, on lave à l'eau acidulée et ensuite à l'eau bouillante. On fait sécher le filtre avec le platine, on incinère et on pèse le métal.

L'auteur recommande d'employer à la place du mélange d'alcool et d'éther, de l'alcool à 90 % pour laver le précipité.

Sur l'analyse élémentaire des houilles, par MM. F. Haber et S. Grinberg (*Zeitsch. f. analyt. Ch.*, t. 36, p. 557).

L'analyse élémentaire des houilles, qui est le seul moyen de déterminer leur pouvoir calorifique présente de graves inconvénients en raison des températures extrêmement élevées auxquelles il faut opérer.

Les auteurs ont apporté à la méthode de Kopfer une modification qui donne de très bons résultats.

La combustion de la houille est effectuée sur de l'amiante platinée qui détermine la combustion du méthane déjà à la température de 404 à 414°.

Le tube à combustion est long de 43 centimètres. A 3 centimètres cubes de l'extrémité on place un bouchon de 1 centimètre fait avec une toile de cuivre, ensuite une couche de 6 centimètres de chromate de plomb granulé et finalement un nouveau bouchon de 0,5 c. en toile de cuivre. On introduit ensuite dans le tube 1 gramme d'amiante platinée de 10 à 20 % de platine, de façon qu'elle occupe une longueur de 10 centimètres. Un bouchon de cuivre de 0,5 c. de long ferme le tout. Le reste du tube est vide. L'extrémité postérieure du tube est fermée par un bouchon de caoutchouc qui livre passage à un tube en T. La partie supérieure du tube en T est traversée par un gros fil de cuivre auquel est soudé un fil de platine se terminant en crochet. A l'aide de ce dispositif il est facile de déplacer la nacelle de platine à l'intérieur du tube. Le fil de cuivre est maintenu dans le tube à l'aide d'un tube de caoutchouc mou.

La portion du tube à combustion qui contient le chromate de plomb et le bouchon d'oxyde de cui-

vre, ainsi que la portion vide destinée à recevoir la nacelle de platine, sont enveloppées de toile de cuivre. On prépare celle-ci en renforçant galvaniquement la toile ordinaire de façon qu'elle pèse 0,28 gr. et contienne 65 mailles par centimètre carré. Pour l'analyse, on prend 0,25 gr. de houille. La nacelle est remuée 4 ou 5 fois à 10 minutes d'intervalle. Les meilleurs tubes à combustion peuvent supporter 8 à 10 analyses. Chaque analyse dure de 45 minutes à 1 heure. Les appareils à absorption sont pesés avant et après l'analyse, remplis d'oxygène Les auteurs donnent les résultats de quelques analyses faites par cette méthode, et qui sont tout à fait satisfaisants.

Séparation quantitative et qualitative du baryum, du strontium et du calcium, par M. S. G. Rawson (*Chemical News*, LXXV, 1950).

Les carbonates mélangés sont évaporés avec de l'acide nitrique, dans un bécherglas ou dans une capsule de porcelaine, au bain-marie jusqu'à siccité. On ajoute alors un excès d'acide nitrique concentré et l'on agite avec soin le mélange. Il se dépose une masse cristalline. On jette la liqueur surnageante sur un double filtre humecté au préalable avec de l'acide nitrique concentré. Le résidu cristallin peut être lavé à l'acide nitrique soit par décantation, soit sur le filtre même.

Le liquide filtré est évaporé à sec et le résidu est repris par l'acide chlorhydrique. Dans la nouvelle solution, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque à la manière ordinaire. On peut encore évaporer le liquide filtré avec de l'acide sulfurique, et peser le résidu de sulfate de chaux après filtration et séchage.

Les nitrates cristallisés, insolubles dans l'acide nitrique, sont dissous dans l'eau. La solution est rendue alcaline par l'ammoniaque, acidifiée par l'acide acétique et additionnée de bichromate de potasse qui précipite la baryte à l'état de chromate.

Le liquide filtré est chauffé avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool jusqu'à réduction complète du chrome que l'on précipite à l'état d'hydrate et sépare par filtration. Le liquide clair est évaporé à sec au bain-marie en présence d'acide sulfurique dilué. Le résidu de sulfate de strontiane est repris par l'eau alcoolisée, filtré, lavé, séché et calciné.

Pour l'analyse qualitative, cette méthode peut être considérablement simplifiée. On traite les carbonates par le minimum possible d'acide nitrique, et l'on évapore à sec. On reprend par l'acide nitrique concentré, on filtre et on lave par décantation. Le liquide clair est étendu d'eau, rendu alcalin par l'ammoniaque et précipité par l'oxalate d'ammoniaque.

Le résidu sec est repris par l'eau, la solution est alcalinisée par l'ammoniaque, acidifiée par l'acide acétique et précipitée par le bichromate de potasse. On sépare le chromate de baryte, on additionne la solution claire d'acide chlorhydrique et d'alcool, et, après réduction du chrome, on le précipite à l'état d'hydrate. Au liquide clair on ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool.

Note sur la séparation de l'acide tungstique et de la silice, par M. James S. de Benneville (*Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 5).

L'objet de cette note est d'appeler l'attention sur une observation importante de M. Lawrence Dufty relative au dosage du silicium et du tungstène dans les aciers et ferro-tungstènes. La méthode habituellement employée pour ce dosage consiste à dissoudre l'acide tungstique sur le filtre au moyen d'ammoniaque diluée et chaude et de peser le résidu de silice après calcination.

Kursten a indiqué la solubilité de la silice fraîchement précipitée dans l'ammoniaque. Pribram et Sonchay ont également montré que la silice amorphe, même après calcination, est nettement soluble dans ce réactif. M. Dufty montre à son tour qu'en raison des faibles quantités de silicium que renferment les ferro-tungstènes et les aciers au tungstène, cette solubilité de la silice rend parfaitement inexacte la méthode dite à l'ammoniaque. Il donne quelques exemples d'analyses à l'appui de cette opinion.

Dosage électrolytique du cadmium, par MM. Avery et Benton Dales (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 5).

Titrage de l'acide borique dans les substances alimentaires, par M. L. de Koningh (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 5).

Dans une communication précédente, l'auteur a montré que la principale difficulté, sinon la seule, que l'on rencontre lorsqu'il s'agit de titrer l'acide borique dans les substances alimentaires provient de la présence invariable d'acide phosphorique dans les cendres de ces substances. En attendant le résultat d'expériences actuellement en cours, l'auteur rappelle que Thomson a proposé de séparer d'abord l'acide phosphorique au moyen du chlorure de baryum ; mais ces expériences n'ont pas été poursuivies. Un autre analyste a proposé le chlorure de calcium, dont l'emploi présente de réels avantages lorsqu'on le pratique de la façon suivante.

La solution doit renfermer un léger excès de carbonate de soude. En y ajoutant avec précaution du chlorure de calcium, tout le phosphore est précipité ainsi que l'excès de carbonate alcalin, tandis que le borate reste en solution si le liquide est suffisamment dilué. Si l'on ajoute maintenant un excès d'une solution de carbonate d'ammoniaque contenant de l'ammoniaque libre, l'excès de chaux est précipité ; le liquide filtré renferme l'acide borique, de l'ammoniaque libre et du chlorure d'ammonium. On le fait bouillir avec un excès de carbonate de soude pour chasser les composés ammoniacaux, et la solution de borate alcalin est soumise au titrage ordinaire.

Analyse des bronzes phosphoreux, des cuivres phosphoreux, des étains phosphoreux, etc., par M. Max Wickhorst (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 5).

Nous ne résumerons pas cette méthode, qui est fausse d'un bout à l'autre. C'est à ce seul titre que nous entendons la signaler.

Titrage volumétrique du zinc, par M. Edward, G. Ballard (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1897, p. 399).

Dans le titrage volumétrique du zinc par le sulfure de sodium, il est toujours assez difficile de déterminer le point exact auquel tout le zinc est précipité. On sait que, dans ce but, on ajoute à la solution ammoniacale de zinc soumise à l'essai un peu d'hydrate ferrique précipité. Les flocons d'hydrate noircissent dès que le sulfure de sodium est en excès. Mais, en réalité, si le liquide n'est pas maintenu dans un état d'agitation continuelle, l'oxyde de fer peut très bien noircir avant que tout le zinc n'ait été précipité ; et c'est précisément là que réside l'incertitude du titrage.

On peut, il est vrai, remédier à cet inconvénient en filtrant de petites portions de la solution et en décomposant une goutte du liquide filtré sur de l'hydrate ferrique ou sur une bande de papier à l'acétate de plomb. Mais c'est là un mode opératoire assez compliqué.

L'auteur indique, dans le même but, un procédé à la fois très simple et très sensible, basé sur ce fait que le sulfure de zinc en suspension n'a aucune action sur l'argent métallique, tandis que la moindre trace de sulfure de sodium le noircit. On se sert donc d'une petite lame d'argent bien polie, et, de temps en temps, on dépose à sa surface une goutte du liquide soumis au titrage, en ayant soin d'attendre 10 à 20 secondes avant d'observer la coloration. L'apparition d'une tache brune indique que tout le zinc est précipité et que le liquide renferme un excès de sulfure de sodium. Il est d'ailleurs indispensable de déterminer la quantité de sulfure de sodium nécessaire pour produire une tache brune dans les conditions ordinaires de l'expérience. On fait donc un essai à blanc en employant le même volume d'eau distillée à laquelle on ajoute, goutte à goutte, la solution titrée de sulfure de sodium jusqu'à production de la tache caractéristique. Il suffit alors de retrancher le nombre de gouttes employé du volume de sulfure de sodium exigé par le titrage.

Une partie de sulfure de sodium dans 20000 parties d'eau fournit une tache brune sur la lame d'argent.

Un autre mode opératoire consiste à verser d'un coup dans la solution de zinc un excès de sulfure de sodium, puis de déterminer cet excès au moyen d'une solution titrée de zinc en employant toujours la lame d'argent comme indicateur. Cette fois, on notera donc le point où la tache brune cesse de se produire.

Même avec la méthode indiquée par l'auteur, il y a encore certaines précautions à observer. S'il est vrai que le sulfure de zinc précipité est sans action sur l'argent métallique, il n'en est plus tout à fait de même en présence d'un grand excès d'ammoniaque, surtout si l'on opère à froid. Il est donc indispensable de n'employer que la quantité d'ammoniaque juste nécessaire à la redissolution du zinc lorsqu'on prépare la liqueur pour le titrage. Au contraire, un excès d'ammoniaque ne gène pas si l'on opère à 80-90° C. Dans tous les cas, il est donc préférable d'opérer à chaud.

L'apparition de la tache brune se distingue beaucoup plus aisément à la lumière diffuse, réfléchie, par exemple, au moyen d'une feuille de papier blanc, et l'on augmente encore la sensibilité de la réaction en absorbant la goutte liquide, au bout de 10 à 20 secondes, au moyen d'une bande de papier à filtre.

Séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine, par M. William Dancer (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p. 403).

La méthode, primitivement étudiée par l'auteur au point de vue de l'analyse qualitative, peut être appliquée au dosage des éléments dans les conditions que nous indiquerons plus loin. Elle repose sur des réactions qui se passent lorsque les sulfures des trois métaux sont traités par l'eau de chaux.

Le sulfure d'antimoine se dissout rapidement et complètement en donnant du sulfoantimoniate ou de l'antimonite de chaux incolore.

Le sulfure d'arsenic se dissout également en donnant un liquide incolore ; mais, au bout de quelque temps, il est partiellement reprécipité à l'état d'arséniate ou d'arsénite de chaux.

Le sulfure d'étain, traité par un excès suffisant d'eau de chaux, se décolore et se transforme en un composé cristallin également insoluble, que l'auteur croit être de l'acide métastannique, mais qu'il n'a pas analysé, ce qui est tout au moins étrange. Cette supposition est d'autant plus bizarre, que le précipité en question est soluble dans les acides chlorhydrique, *nitrique* et sulfurique dilués.

Lorsque la proportion d'arsenic n'excède pas 5 à 6 °/₀ de la proportion d'étain dans le mélange, on le retrouve en totalité dans la solution avec l'antimoine.

Voici maintenant le mode opératoire indiqué par l'auteur pour le dosage des trois métaux.

On fond le mélange des oxydes avec du carbonate de potasse et du soufre. Après refroidissement, on reprend la masse par l'eau bouillante et l'on filtre dans un bécherglas de 600 centimètres cubes, de manière à séparer les traces de sulfure de fer qui pourraient souiller le produit. On ajoute au liquide clair un léger excès d'acide chlorhydrique, on neutralise cet excès d'acide par le carbonate de chaux, on verse 300 centimètres cubes d'eau de chaux fraîchement préparée et l'on chauffe à 80° C. pendant quatre à cinq minutes. Il se dépose un précipité volumineux, presque blanc, et la liqueur surnageante prend une teinte jaune pâle. On laisse refroidir, et l'on prélève 51 centimètres cubes de liquide qu'on jette sur un filtre. Au liquide filtré on ajoute un égal volume d'eau de chaux. S'il ne se produit plus de précipité, on filtre tout le reste du liquide et on lave le précipité par décantation à l'eau de chaux, puis à l'eau bouillante, en ayant soin d'en jeter le moins possible sur le filtre. Le liquide clair est évaporé, et, pendant ce temps, on traite le précipité de la manière suivante.

On chasse, au moyen d'un peu d'eau chaude, le précipité du filtre dans le bécherglas qui contient la portion principale. On ajoute 2 à 3 centimètres cubes de sulfhydrate d'ammoniaque, on complète le volume à 400 centimètres cubes au moyen d'eau distillée et l'on porte à l'ébullition. On ajoute alors, par petites portions, 1 gramme de chaux caustique pure, et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que l'étain soit précipité, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'ammoniaque ait été chassée en totalité. La liqueur est d'un jaune pâle et ne précipite plus par l'eau de chaux.

On filtre le précipité d'étain, on le calcine et on le débarrasse de la chaux par ébullition avec l'acide

nitrique dilué. Après une nouvelle filtration et un nouveau lavage, on sèche l'oxyde d'étain, on le calcine et le pèse.

La séparation de l'arsenic et de l'étain par cette méthode est incomplète si la proportion d'arsenic est supérieure à celle d'étain. Dans ce cas, il faut répéter une seconde fois toutes les opérations indiquées plus haut.

Le liquide renfermant l'arsenic et l'antimoine est amené à 400 centimètres cubes. On ajoute 30 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,880, puis, goutte à goutte, de l'acide acétique glacial jusqu'à formation d'un léger précipité rouge. On prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le sulfure d'antimoine s'agglomère. On le filtre, et, comme il contient un peu de sulfure d'arsenic, on le redissout dans l'ammoniaque et l'eau de chaux, on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on recommence la précipitation à l'acide acétique. Le sulfure d'antimoine ainsi obtenu est transformé en tartrate alcalin que l'on titre à l'iode (méthode de J. Clark).

Les liqueurs filtrées sont réunies et l'on y précipite l'arsenic par l'acide chlorhydrique. Le précipité filtré est redissous dans l'ammoniaque. On fait bouillir la solution pour chasser l'hydrogène sulfuré, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on fait bouillir de nouveau jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus de soufre précipité. Après refroidissement, on rend alcalin par le carbonate de soude et l'on titre à l'iode en présence d'amidon (méthode de Clermont et Frommel, *Compt. rendus*, LXVI, p. 828).

Si les chiffres indiqués par l'auteur dans la suite de son mémoire représentent bien le résultat de ses analyses, la méthode semble donner d'assez bons résultats.

Dosage des matières minérales dans les caoutchoucs manufacturés, par M. L. Koningh (*Jour. of the Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 12).

La proportion de matières minérales dans les caoutchoucs manufacturés ne peut être déterminée exactement par une simple combustion, en raison même des transformations que peuvent subir ces matières minérales sous l'influence d'une haute température. Ainsi, le carbonate de plomb se transformera en oxyde, la craie en chaux caustique, etc. La méthode proposée par l'auteur est la suivante.

On traite 5 grammes de l'échantillon bien divisé par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant. On malaxe pendant une heure, puis on chauffe à 70° pendant une autre heure. On ajoute 50 centimètres cubes d'eau et l'on filtre. Le lavage à l'eau bouillante est assez long, parce que le traitement à l'acide chlorhydrique a pour effet de gonfler le caoutchouc. Cependant, lorsqu'on a passé un litre d'eau de lavage, le liquide filtré est généralement neutre. Le résidu est alors placé dans une capsule de porcelaine, séché au bain-marie, puis au bain d'air à 105°. Après refroidissement, on le pèse. La perte de poids représente la majeure partie de la cendre soluble. Le reste de la cendre est déterminé par combustion.

Certains échantillons, analysés par l'auteur, et qui donnaient 50 $^0/_0$ de cendres par combustion directe, n'en donnaient plus que 10 $^0/_0$ après traitement par l'acide chlorhydrique, et ces 10 $^0/_0$ étaient principalement constitués par du sulfate de baryte. On peut séparer le sulfate de baryte des silicates en traitant la cendre par l'acide sulfurique concentré et chaud qui dissout le premier de ces corps. On peut le reprécipiter par simple addition d'eau.

Les expériences de l'auteur indiquent que l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la matière organique est négligeable. La perte n'est que de 1 $^0/_0$, ce qui, dans les analyses de ce genre, ne présente pas d'inconvénient sérieux.

Dosage rapide du phosphore dans les fontes, par M. Henryk Wdowiszewski (*Stahl und Eisen*, XVII, n° 19).

On attaque 5 grammes de fonte par 30 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,20. On étend à 50 centimètres cubes et l'on sépare par filtration la silice et le graphite. On réduit le volume à 30 centimètres cubes par ébullition, on oxyde par le permanganate de potasse, on redissout le bioxyde de manganèse précipité au moyen d'un peu d'acide chlorhydrique, et, après refroidissement, on neutralise par l'ammoniaque. On chauffe à 60° et l'on précipite par le molybdate d'ammoniaque. On agite pendant 5 minutes et l'on abandonne le liquide dans un lieu chaud pendant un quart d'heure. On filtre le phosphomolybdate d'ammoniaque, on le lave avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 10 $^0/_0$ et on le dissout dans l'ammoniaque caustique. La solution, clarifiée au besoin par filtration, est additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité, puis de quelques centimètres cubes de mixture magnésienne, et enfin d'un excès d'ammoniaque. On refroidit dans la glace pendant un quart d'heure, on agite pendant cinq minutes et l'on filtre. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est séché et calciné dans une capsule de platine.

Telle est la méthode indiquée par l'auteur. Elle ne diffère en rien de toutes celles qui ont été proposées depuis quelques années pour le dosage du phosphore dans les fontes, si ce n'est pas sa rapidité d'exécution, obtenue au détriment de l'exactitude. L'auteur en convient, et nous le croyons volontiers.

Dosage rapide du phosphore dans les fers, fontes et aciers, par M. Otto Herting (*Stahl und Eisen*, XVII, n° 23).

Cette méthode a été publiée en réponse à celle de M. Wdowiszewski que nous analysons plus haut.

I. *Dosage du phosphore dans les fontes.* — On attaque 1 gramme de fonte par 50 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,135. On fait bouillir, on ajoute 20 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse (8 grammes par litre), on fait encore bouillir pendant 2 minutes, puis on ajoute goutte à goutte une solution saturée d'oxalate de potasse ou d'ammoniaque en quantité juste suffisante pour redissoudre le précipité brun de peroxyde de manganèse. On fait bouillir de nouveau pendant 2 minutes, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,42, on laisse déposer, on filtre et lave le résidu deux fois à l'eau bouillante. Lorsque la température du liquide filtré est tombée à 60-50° C., on le verse dans un verre contenant 80 à 100 centimètres cubes d'une solution de molybdate d'ammoniaque chauffée à 50°. On agite pendant une minute et l'on abandonne le tout dans un lieu

chaud dont la température ne doit pas excéder 60° C. Au bout de 10 à 15 minutes, on décante sur filtre, on lave le précipité avec une solution de sulfate d'ammoniaque acidulée par l'acide sulfurique (10 gr. de sulfate d'ammoniaque et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré par litre) jusqu'à ce que tout le fer ait été dissous (essai au sulfocyanure). On redissout le précipité jaune au moyen d'ammoniaque et l'on reçoit la solution claire dans une fiole d'Erlenmeyer, contenant 10 grammes de zinc. On acidule par l'acide sulfurique et l'on chauffe pendant 8 minutes. On filtre rapidement et l'on titre le liquide clair au permanganate jusqu'à coloration rose. (La teinte passe du brun au vert, puis au rouge vineux, enfin au blanc qu'une goutte de permanganate en excès fait virer au rose). Le titre de 1 centimètre cube MnO^4K (calculé en fer) multiplié par 0,0164 donne le titre en phosphore. La durée de l'opération est de 65 minutes (?).

II. *Dosage du phosphore dans les fers et aciers.* — Dans ce cas, on emploie 5 grammes d'échantillon et 90 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,135. La quantité de permanganate à employer est la même que pour 1 gramme de fonte ; mais, dans la suite du traitement, on prendra 10 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,42 au lieu de 5. On peut ne pas filtrer le résidu de silice et de graphite. L'opération dure 45 minutes.

Dosage du phosphore insoluble dans les minerais de fer, par MM. L. Mixer et Howard W. du Bois (*Stahl und Eisen*, XVII, n° 23.

Après avoir attaqué le minerai par l'acide chlorhydrique, on évapore à consistance sirupeuse, reprend par l'eau et filtre la solution qui renferme le phosphore soluble. Le résidu est calciné, avec agitation fréquente, dans un creuset de platine, puis placé dans un verre contenant de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou nitrique. On fait bouillir cinq minutes et filtre. La nouvelle liqueur ainsi obtenue contiendrait, d'après les auteurs, tout le phosphore soluble.

Réactions colorées des aldéhydes et des cétones, par M. Béla von Bitto (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 36, p. 369).

L'auteur a montré, dans un travail antérieur, que les aldéhydes et les cétones donnent avec le nitroprussiate de sodium, ainsi qu'avec les composés dinitrés en solution alcaline, des réactions colorées. Plus tard, il a constaté que les aldéhydes et les cétones donnent également, avec les sels de m-diamine, des colorations définies, caractérisées par une fluorescence verdâtre. Avec les sels d'orthodiamine et de paradiamine, la fluorescence ne se produit point ou ne se produit qu'au bout d'un espace de temps considérable.

Lorsqu'à une solution alcoolique ou aqueuse de 0,5 à 1 °/₀ de chlorhydrate de métadiamine, on ajoute une solution alcoolique ou aqueuse de la substance contenant des aldéhydes ou des cétones, il se produit au bout de quelques minutes une fluorescence verte qui atteint son maximum au bout de deux heures tout au plus. La fluorescence disparaît par l'addition d'alcali, mais fait de nouveau apparition lorsqu'on neutralise l'alcali par un acide. Les acides minéraux affaiblissent la réaction, mais l'acide métaphosphorique n'exerce pas d'action sur celle-ci. Avec les sels de métadiamine, la coloration se produit toutes les fois que le groupe COH ou CO est uni à un groupe hydrocarbure incomplètement saturé. Les réactions avec l'aldéhyde formique et le glyoxal montrent que le groupe COH ne doit pas nécessairement être lié à un radical alcoolique pour que la réaction se produise. Dans le cas d'aldéhydes aromatiques, la réaction se produit toujours, que le groupe COH soit directement uni au noyau benzénique ou par l'intermédiaire d'un radical alcoolique de la série grasse. Les cétones mixtes et les acides cétoniques ne réagissent pas sur la métadiamine. La métatolylènediamine et les autres amines de constitution analogue agissent comme la métaphénylènediamine.

L'auteur n'a pas réussi à isoler la matière colorante qui se forme dans l'action des aldéhydes et des cétones sur la métadiamine.

Dosage des amines dans leurs sels, par M. N. Menchoutkine (*Journal Rousskago Phys. Chim. Obch.*, 1897, p. 241).

Cette méthode est basée sur un procédé indiqué par l'auteur en 1883 pour le titrage : 1° des sels d'aniline en solution aqueuse par la baryte avec la phénolphtaléine comme indicateur ; 2° des sels d'ammonium en solution alcoolique par la soude caustique alcoolique avec la phénolphtaléine comme indicateur ; 3° des sels de triéthylamine en solution alcoolique par la potasse caustique avec la phénolphtaléine comme indicateur. L'auteur a cherché à étendre cette méthode aux autres amines organiques. Mais ses expériences avec les sels d'éthylamine et de méthylamine n'ont pas donné des résultats tout à fait satisfaisants. Sur sa proposition, M. Menchoutkine a repris l'étude de l'action de la potasse et de la soude décinormale en solution dans l'alcool à 95 °/₀ sur les amines, et, cette fois, les résultats obtenus n'ont rien laissé à désirer.

Le tableau suivant montre le déplacement des amines par les alcalis dans les conditions qui viennent d'être indiquées :

Chlorhydrate de méthylamine	98,9 °/₀
— diméthylamine	100,0 —
— triméthylamine	99,9 —
— d'éthylamine	100,0 —
— de diéthylamine	97,5 —
— — triéthylamine	99,7 —
Bromhydrate de dipropylamine	99,7 —
Chlorhydrate de pipéridine	100,0 —
Bromhydrate de pipéridine	100,0 —

La méthode alcalimétrique permet donc de doser les amines dans leurs sels indépendamment de leur composition et de leur constitution.

SUCRE

Sur la fermentation dite élective du sucre inverti.

Par **M. A. Borntrœger**.

(*Deutsch. Zuckerind.*, 1897, p. 1091.)

Dans un travail antérieur, l'auteur a montré que, dans la fermentation alcoolique du sucre inverti, le glucose se détruit plus vite que le lévulose. On appelait antérieurement ce phénomène fermentation élective, tandis que l'expression de fermentation différentielle paraît plus convenable, car il ne s'agit pas de levure attaquant d'abord le glucose, en laissant le lévulose inaltéré, mais d'une attaque ayant lieu sur les deux sucres avec une énergie différente.

D'après Dubrunfaut, le pouvoir rotatoire à gauche d'une solution d'inverti ne diminue pas régulièrement par fermentation, et il admet qu'il disparaît d'abord un sucre optiquement inactif, ensuite un sucre fortement lévogyre, et que le pouvoir rotatoire reste constant jusqu'à ce que les 3/5 du sucre aient fermenté. Ultérieurement, Dubrunfaut a indiqué comme limite 1/2 au lieu de 3/5. C'est ce savant qui a introduit la dénomination de fermentation élective, pour rappeler que l'attaque de la levure se produirait d'abord sur certains des sucres supposés existant dans le sucre inverti.

Un grand nombre de chimistes constatèrent l'affirmation de Dubrunfaut, et montrèrent que le pouvoir rotatoire à gauche augmente dès le début au lieu de rester constante, comme le disait cet auteur ; il est vraisemblable que le fait, observé par ce dernier, tenait à ce qu'il employait des solutions de saccharose incomplètement inverties.

Les données les plus importantes sur cette prétendue fermentation élective ont été fournies par Bourquelot. D'après ce savant, au début le glucose est plus fortement attaqué par la levure, mais plus tard, l'inverse se produit, quoiqu'il reste toujours en somme un excès de lévulose dans le liquide : ces résultats ont été obtenus aussi bien avec du sucre inverti provenant du saccharose, qu'avec des mélanges artificiels de glucose et de lévulose en proportion équimoléculaire. En solutions à 4 et à 2 %, c'est-à-dire très diluées, la température exerce une influence à peine sensible sur la fermentation; il ne s'agit donc pas de fermentation élective, mais de deux sucres inégalement attaqués par les levures.

Borntræger a effectué aussi en 1889 quelques essais qui lui ont montré que le glucose fermente plus rapidement que le lévulose, en opérant sur du moût de vin, ou sur une infusion de raisins secs.

Dans deux séries d'expériences on a utilisé un extrait aqueux de raisin sec de malaga (noir), dans la troisième, une infusion de raisins secs blancs, enfin dans la quatrième un moût de raisins conservés, mais ne contenant pas d'alcool; ce dernier moût a été stérilisé dans un ballon Pasteur, tandis que les infusions de raisins secs ont été préparées à chaud et conservées dans des ballons munis de tampons de coton. On a préparé d'autre part de l'eau de levure, provenant de levains bien lavés et dont l'eau n'avait aucun pouvoir rotatoire. On a reporté les moûts dans des ballons par doses de 50 centimètres cubes additionnées de 1/10 de leur volume d'eau de levure, et on a laissé à la température de 20-25°, en examinant deux fois par jour. Pour cela, on agitait énergiquement le liquide, on neutralisait d'abord à froid, puis à chaud, et on concentrait à moitié. Après addition d'acétate de plomb, on complétait au volume primitif (50 centimètres cubes) et l'on déterminait d'une part le sucre inverti d'après la méthode de Soxhlet, d'autre part la polarisation au saccharimètre à pénombre, en tenant compte de la température. On étudiait en même temps et de la même manière un échantillon de moût identique de sucre après l'addition d'eau de levure.

Le tableau I donne les résultats obtenus avec la première infusion de raisins secs, laquelle contenait au début 15 gr., 61 de sucre réducteur par 100 centimètres cubes, et donnait une polarisation de — 19°,3.

Durée de fermentation en heures	Sucre p. 100 cc.	Polarisation à 15°	
		observée	calculée
0	15,61	19,3	19,3
18	13,91	20,3	17,7
24	12,26	20,6	15,7
42	11,44	21,2	14,5
48	9,90	21,6	12,6
66	8,58	21,5	19,9
90	6,60	20,0	8,40
96	5,21	18,0	6,60
120	3,20	12,9	4,10
133	2,46	11,60	3,10
144	2,16	9,80	2,7
168	1,98	9,10	2,50
498	0,26	0	0,3

Les autres séries ont donné des résultats analogues, c'est-à-dire que la déviation à gauche a augmenté, quoique le pouvoir réducteur eut diminué sensiblement. On ne peut pas admettre cependant, comme l'avait fait Leplay pour les expériences de Soubeiran et de Maumené, que l'augmentation de polarisation à gauche soit due à la présence de saccharose, puisque l'existence de ce sucre n'a jamais été constatée dans les raisins. La rotation est revenue ensuite à sa valeur primitive, la destruction du sucre ayant fait des progrès; mais la rotation relativement au sucre existant est restée élevée.

L'auteur croit pouvoir conclure de ses recherches et de celles dues à d'autres chimistes que, dans la fermentation de solutions de sucre inverti, exemptes de saccharose, le lévulose est détruit en moindre quantité que le dextrose; l'inverse se produit ensuite, mais finalement il reste du lévulose inaltéré. D'après cela, on pouvait s'attendre à trouver, après la fermentation d'un moût de raisin contenant parties égales de glucose et de lévulose, une quantité plus forte de lévulose que de glucose.

Nouvelle méthode de dosage du glucose dans les moûts et les vins.

Par **M. Carpené.**

(*Brochure communiquée par l'auteur.*)

On sait déjà que beaucoup d'hydrates de carbone forment avec la baryte des combinaisons insolubles dans l'alcool. Par exemple, pour le glucose, il suffit d'ajouter à une solution aqueuse une quantité calculée d'hydrate de baryte, puis un volume d'alcool à 95-96° égal à celui de la solution aqueuse, pour qu'il se forme un précipité qui entraîne complètement le glucose. Pour que ce procédé soit applicable à un dosage, il faut commencer par éliminer du liquide toutes les substances qui pourraient, elles aussi, former des composés barytiques insolubles. Il faut opérer sur un volume de moût ou de vin contenant environ 2 décigrammes de glucose, en ayant soin de ne pas dépasser cette dose. La dégustation seule permettra déjà de déterminer à peu près ce volume.

On traite le liquide par de la potasse jusqu'à neutralisation, puis on ajoute de l'acétate neutre de plomb en léger excès, on filtre et ajoute au liquide 5 à 6 grammes de glycérine. Il faut avoir soin de laver le précipité sur le filtre avec le moins d'eau possible. On mesure le volume du filtrat en comptant en plus 10 centimètres cubes pour la baryte qui sera ajoutée ultérieurement, et on ajoute 6 volumes d'alcool à 95-96, de façon que le titre alcoolique du mélange droit 80-82 %. Cette addition d'alcool précipite les sels de plomb qui n'étaient pas tout à fait insolubles dans l'eau, par exemple, les tartrate, malate, succinate, chlorure, etc. On filtre, lave avec un peu d'alcool, et ajoute au filtrat une solution d'hydrate de baryte en léger excès, environ 10 centimètres cubes; la présence de glycérine a pour objet d'empêcher la précipitation par l'alcool de la baryte en excès. On filtre encore sur un filtre dont on connaît le poids de cendres, on lave le précipité avec de l'alcool à 95-96°, en évitant autant que possible l'action de l'acide carbonique, on redissout avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de baryum, on ajoute au liquide filtré un léger excès d'une solution de sulfate de potasse pour former du sulfate de baryte qu'on recueille sur le filtre, et qu'on pèse après lavage, séchage et calcination. On tient compte des cendres du filtre. Les expériences de contrôle montrent que le glucosate de baryte primitivement formé répondait à la formule $C^6H^{10}O^6Ba$. Par conséquent, à 100 de sulfate de baryte, correspondent 77.2 de glucose. Les expériences comparatives faites d'une part avec la méthode Soxhlet, d'autre part avec la précipitation à la baryte, concordent d'une façon très satisfaisante.

Le procédé peut s'appliquer à tous les hydrates de carbone formant des composés barytiques insolubles dans l'alcool, à condition de connaître la composition du sel de baryum correspondant.

Sur la détermination des pentosanes et le rôle de ces substances dans la fabrication du sucre. — Rôle des azotés dans cette fabrication.

Par **MM. Komers et Stift.**

(*Mittheil. der. Chem. techn. V. Station des Central Vereins für Rub. Zuck. Ind. in der Ost. Hung. Monarchie.* (*Neue Zeit. für Rub. Zuck. Ind.* XXXIX, p. 77.)

Introduction. — Dans un travail antérieur, l'un de nous a essayé d'appliquer la méthode de Mann et Tollens à la détermination des Pentoses dans les betteraves et les mélasses et dans divers fourrages. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, sauf pour les mélasses et les eaux d'osmose, et parce que la précipitation du liquide distillé avec la phénylhydrazine était incomplète. Il était intéressant de rechercher la cause de ces insuccès. Entre temps, Councler a indiqué la phloroglucine comme pouvant servir au dosage du furfurol, et cette méthode a été vérifiée par Tollens et Krüger, qui l'ont même perfectionnée et rendue très simple et très exacte. Nous avons voulu néanmoins soumettre cette méthode à une vérification soigneuse.

Bien que le procédé de précipitation par la phénylhydrazine ne donne pas toujours des résultats certains, il a permis de constater que toutes les mélasses et eaux d'osmose contenaient des pentoses. Ces corps existent également dans la betterave; il est donc naturel de chercher quel rôle ils jouent dans la fabrication. Pendant que nous terminions notre travail, a paru un mémoire de Tollens et Glaubitz, donnant la richesse en pentose de diverses substances; et, suivant cette richesse pendant les opérations de fabrication de l'alcool et de la bière, ils ont trouvé que la majeure partie des pentoses du malt reste inattaquée après la fermentation, soit en brasserie, soit en distillerie. Les matières azotées ont aussi une grande importance ; elles on fait l'objet d'un travail de Bresler, et nous n'avons pu, faute de temps, déterminer dans les divers produits de sucrerie que l'azote total, l'azote albuminoïde et l'azote ammoniacal, sans nous occuper des amides, acides amidés, bétaïne, etc.

On a opéré sur les produits provenant de 5 sucreries, désignées par les chiffres I à V et situées dans diverses régions d'Autriche-Hongrie. On a employé, pour les analyses, les méthodes habituelles. Le sucre est dosé par l'extraction alcoolique suivant Scheibler, et, dans le liquide alcoolique évaporé, on dose aussi les sucres réducteurs. On a dosé l'acidité, en traitant les produits par l'alcool absolu rigoureusement neutre, et l'acidité a été évaluée en acide lactique. L'azote albuminoïde a été déterminé par la méthode de Stützer. On employait une solution du produit à 10 %. Aciduler faiblement à l'acide acétique, porter presque à l'ébullition et précipiter par de l'hydrate d'oxyde de cuivre. On fait bouillir quelques minutes, on laisse refroidir, filtre et dose l'azote au Kjeldahl sur le précipité lavé et séché. L'azote ammoniacal a été obtenu en ajoutant à la solution du produit de la soude en excès.

La méthode à la phloroglucine pour le dosage des pentoses. — Tollens et Krüger donnent les indications suivantes : Dans un ballon de 300 centimètres cubes on introduit 2,5 à 5 grammes de substance suivant sa richesse présumée en pentoses, avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 12 % (densité 1,06). Le ballon est fermé par un bouchon à deux trous, l'un communiquant avec un réfrigérant descendant, l'autre laissant passer un entonnoir à robinet dont la tige descend jusqu'au fond du ballon. On place le ballon dans un bain d'alliage fusible de Rose ; dès que ce bain atteint 140°-160°, on distille et l'on recueille en 10 minutes un volume de 30 centimètres cubes. On laisse alors couler 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dans le ballon, au moyen de l'entonnoir, on recueille encore 30 centimètres cubes, rajoute de l'acide et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une goutte du dernier distillat ne rougisse plus l'acétate d'aniline. Les liquides distillés sont réunis dans une éprouvette de 400, et on ajoute deux fois plus de phloroglucine que n'en exigerait la quantité présumée de pentoses. Cette phloroglucine est dissoute dans l'acide chlorhydrique à 12 %, et, avec ce même acide, on complète le volume à 400 centimètres cubes ; on mélange bien, laisse reposer 24 heures, filtre sur un filtre lavé qui est séché et pesé. On vérifie que la quantité de phloroglucine est suffisante, en essayant, après 3 heures de repos, si le liquide donne encore une coloration avec l'acétate d'aniline; dans ce cas, on ajoute encore un peu de phloroglucine dissoute dans HCl à 12 %.

Pour passer du poids de phloroglucine obtenu à celui du furfurol, on multiplie par 1,82 pour les poids inférieurs à 0 gr., 2, par 1,895 jusqu'à 0 gr., 3, par 1,920 jusqu'à 0 gr., 4 et par 2,93 pour les quantités plus fortes. Du furfurol, on passe aux pentosanes et aux pentoses par la relation :

$$\text{pentosane} = (\text{furfurol} - 0{,}0104) \times 1{,}88$$
$$\text{pentoses} = (\text{furfurol} - 0{,}0104) \times 2{,}13.$$

Il n'y a pas grand inconvénient, au point de vue de l'exactitude, à employer de la phloroglucine contenant une trace de dirésorcine, et l'enlèvement des petites quantités de cette substance que l'on trouve dans les produits commerciaux les plus purs est très onéreuse, car on est obligé d'employer la méthode de Skraup. On reconnaît la présence de dirésorcine en ajoutant au produit 2 à 3 gouttes d'anhydride acétique, et 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré ; la dirésorcine donne une coloration violette. Il est à recommander toutefois, pour l'exactitude des résultats, d'employer de la phloroglucine aussi pure que possible.

L'appareil à employer est le même que pour le dosage avec la phénylhydrazine, mais l'opération est bien simplifiée, puisqu'on est dispensé de la neutralisation de l'acide chlorhydrique dans le distillat, procédé ennuyeux et long. En outre, on n'a plus besoin de sécher l'hydrazone dans le vide, le phoroglucine pouvant sans altération être desséché à l'étuve et se filtrant parfaitement; 150 centimètres cubes d'eau suffisent au lavage, et l'on peut se contenter d'une dessiccation de 4 heures à 100°, si l'on a pris la précaution d'enlever la majeure partie de l'humidité du filtre, avec du papier buvard. En outre, on peut se contenter de recueillir en général 250 centimètres cubes de distillat, et par exception 300, au lieu de 400 centimètres cubes demandés pour la méthode à la phénylhydrazine. Le seul caractère certain est d'ailleurs de distiller jusqu'à ce qu'une goutte de distillat ne donne plus de coloration rouge avec l'acétate d'aniline. La distillation doit être conduite avec beaucoup de prudence quand il s'agit de mélasse, à cause de la mousse très considérable qui se produit.

Les essais faits en double montrent que l'on peut compter sur une concordance de 0,1 % environ, ce qui peut être considéré comme suffisant.

Pour le dosage de l'azote dans les produits de sucrerie, notamment les masses cuites, les auteurs proposent une petite modification. A 15 grammes du produit on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on laisse digérer dans une étuve à 100° pendant la nuit, en ayant soin d'agiter dès que les boursouflement commence. Le matin suivant, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe au bain de sable en augmentant peu à peu la température. Quand tout est dissous, on chauffe fortement sur une toile d'amiante jusqu'à éclaircissement. On doit ajouter de l'acide sulfurique, de temps à autre, de sorte qu'on emploie en tout 70 à 80 centimètres cubes. La durée totale est de 24 heures environ.

Les résultats des essais sont inscrits dans de nombreux tableaux donnant la composition complète de divers produits pris dans 5 usines à divers moments ; nous en extrayons ce qui suit :

	Saccharose %	Pentoses %	Azote total %
Fabrique I			
Cossettes fraiches	13,90	1,64	0,12
Jus concentré	60,30	0,36	0,23
Masse cuite	88,40	1,35	0,38
Sirop vert	70,20	0,89	0,98
Mélasses	48,80	0,72	1,68
Fabrique II			
Cossettes fraiches	11,90	1,49	0,12
Jus concentré	44,80	traces	0,31
Masse cuite	88,40	1,13	0,47
Sirop vert	64,40	0,73	1,17
Mélasses	50,40	0,74	1,53
Fabrique III			
Cossettes fraiches	14,50	1,69	0,10
Jus concentré	53,20	0,28	0,32
Masse cuite	86,90	1,24	0,42
Sirop vert	54,00	0,66	1,14
Mélasses	45,20	0,47	1,62
Fabrique IV			
Cossettes fraiches	10,00	1,76	0,12
Jus concentré	61,40	0,47	0,45
Masse cuite	86,90	1,19	0,70
Sirop vert	63,40	0,53	1,40
Mélasses	51,00	0,57	1,66
Fabrique V			
Cossettes fraiches	9,40	1,43	0,16
Jus concentré	49,30	0,36	0,36
Masse cuite	84,50	0,90	0,73
Sirop vert	62,60	0,57	1,39
Mélasses	53,90	0,57	2,33

On a constaté d'énormes différences dans le dosage du sucre pour les cossettes fraîches, suivant que l'analyse était faite à la sucrerie même ou au laboratoire. Dans un cas, on a trouvé 5 % de sucre au laboratoire au lieu de 11,9 qu'avait fourni le dosage sur place. En même temps, on constatait un très fort accroissement des sucres réducteurs.

Rôle des Pentosanes dans la fabrication du sucre. — Les tableaux précédents ne permettent pas de voir très nettement les variations des pentosanes et leur rôle dans la fabrication. Il n'en est plus de même si l'on calcule les pentosanes pour 100 de matière sèche et pour 100 de sucre. Cette dernière expression n'est pas réalisable très exactement pour la cossette, à cause de l'erreur de dosage du sucre due au transport. Tout au plus peut-on calculer approximativement la dose de sucre, en tenant compte du réducteur qui a pris naissance en remplacement du sucre disparu. On arrive ainsi aux chiffres suivants, pour une série d'échantillons pris à la même époque dans les cinq usines :

	Cossettes fraîches	Jus concentré	Masse cuite	Sirop vert
Fabrique I				
Pentosane $^0/_0$ de mat. sèche.	6,14	0,60	1,27	0,67
— de sucre	10,48	0,65	1,33	0,85
Fabrique II				
Pentosane $^0/_0$ de mat. sèche. . . .	6,50	traces	1,10	0,77
— de sucre	10,35	id.	1,20	1,01
Fabrique III				
Pentosane $^0/_0$ de mat. sèche.	6,71	0,42	1,17	0,77
— de sucre	9,93	0,47	1,27	1,07
Fabrique IV				
Pentosane $^0/_0$ de mat. sèche.	8,25	traces	1,00	0,66
— de sucre	13,80	id.	1,12	0,91
Fabrique V				
Pentosane $^0/_0$ de mat. sèche.	6,72	0,59	0,84	0,61
— de sucre	9,58	0,63	0,95	0,81

On constate d'après cela qu'une très forte proportion des pentoses est éliminée pendant l'opération, et que, par exemple, des cossettes au jus concentré, 93 à 95 $^0/_0$ de la quantité totale de pentoses disparaissent. On doit se demander ce que deviennent ces corps. Il semble probable que la chaux est la cause de leur destruction; et, en effet, l'on trouve dans les écumes de saturation des quantités appréciables de pentosanes : un dosage a fourni 0,45 pour la première carbonatation et 0,26 pour la seconde.

L'étude des pentoses est d'autant plus importante qu'ils réduisent la liqueur de Fehling tout aussi bien que le sucre inverti, et que le sucre réducteur que l'on trouve dans les sucres cristallisés pourrait tout aussi bien provenir de ces pentoses.

Sur la nature du sucre réducteur contenu dans les mélasses de cannes et le sucre de sorgho.

Par **M. Pellet.**

(Bulletin de l'Institut Egyptien).

Première partie. — *Nature du sucre réducteur dans le jus de cannes; action de l'acétate de plomb sur l'inverti.*

La dose de réducteur existant dans le jus de cannes est fort variable, et, en général, la canne de Minieh en contient d'autant moins qu'elle est plus mûre. En outre, à maturation égale, la canne renferme, pour 100 de saccharose, d'autant moins de réducteur qu'elle est plus riche en sucre : enfin, la canne de deux ans contient, toutes choses égales d'ailleurs, moins de réducteurs que la canne dans la première année. La dose de réducteur ne s'élève pas alors à 0,50 $^0/_0$ du cristallisable, proportion souvent dépassée pour les jus de betteraves. Il s'agit de savoir si ce sucre réducteur du jus de cannes est constitué par du dextrose et du lévulose; et, si oui, dans quelle proportion existent ces sucres.

Cette question a déjà été étudiée par beaucoup de chimistes. Dans ces dernières années, on arrivait comme conclusion à admettre que les réducteurs étaient infermentescibles et jouaient le rôle d'acides, loin d'être constitués par du glucose et du lévulose.

La plupart des auteurs cependant désignent ces réducteurs sous le nom de glucose ou de sucre incristallisable sans spécifier si ce sucre a une action sur la lumière polarisée et si l'on doit employer ou non la méthode de Clerget.

En général, on se contente de traiter le jus par 5 à 10 centimètres cubes d'acétate de plomb pour 100 centimètres cubes, et de polariser le liquide complété à 110 centimètres cubes et filtré. Des essais faits de cette manière montrent que les différences de polarisation avant et après inversion sont très petites et indiquent de 3 à 7 $^0/_0$ de sucre réducteur en glucose pour 100 grammes de saccharose.

Dans le jus de cannes, Spencer a montré l'influence directe du sucre réducteur. Il a calculé le pouvoir rotatoire correspondant au réducteur, et il a trouvé en moyenne — 36 à 26-27°. Cela indique un excès de lévulose par rapport au dextrose dans le réducteur.

Si, au lieu de prendre le jus moyen de la canne, on enlève à celle-ci les pointes blanches et quelques-uns des nœuds, en pressant le reste, les résultats sont différents. On trouve, par exemple, avec de l'acétate de plomb :

Polarisation directe	5,17	4,5
— après inversion.	6,09	5,1
Réducteur	2 23	1,4

Il y a donc une influence sensible du réducteur sur la polarisation.

Comme Svoboda a étudié l'action de l'acétate de plomb sur des solutions de dextrose et de lévulose, prises isolément, nous avons cherché si un effet analogue se produisait pour le jus de cannes ; nous avons admis d'abord que le réducteur de la canne était un mélange de glucose et de lévulose en proportions variables, mais calculables. Nous verrons plus tard que cette hypothèse était exacte d'après les expériences de divers chimistes.

On a préparé une solution d'inverti à 30 % avec le minimum d'acide, et une fois l'inversion complète, on a neutralisé par un alcali, en laissant une très faible acidité. Au moment d'ajouter cette solution à un liquide sucré, on a eu soin de la neutraliser complètement, et de doser le sel existant, de façon à rendre les expériences bien comparables.

On a préparé ainsi quatre types de jus de cannes :

1. un jus à 1 % cristallisable à 2,5 % inverti.
2. un jus à 2 % cristallisable à 2,5 % inverti.
3. un jus à 14 — 15 % cristallisable et 1,25 % d'inverti, soit 8 à 8,5 de sucre réducteur % de cristallisable.
4. un jus à 19 — 20 % cristallisable et 0,60 % d'inverti, soit 3 % environ du poids de cristallisable.

On a constaté d'abord que la présence du sel ne trouble pas les résultats, et que la polarisation Clerget donne exactement les proportions de cristallisable et d'inverti, lorsqu'on opère sans acétate de plomb. Aussitôt qu'on emploie de l'acétate de plomb, l'accord cesse entre le dosage et le chiffre de réducteur réellement introduit, et les nombres obtenus deviennent très variables. On en déduit que l'acétate de plomb précipite une partie des réducteurs, et surtout du lévulose.

Dans les mélasses, lorsqu'on trouve une faible quantité de lévulose, c'est qu'une certaine quantité de ce corps a été précipité, et l'action de l'acétate de plomb alcalin est encore plus énergique.

Cette précipitation n'a pas lieu avec l'acétate de plomb neutre ; il faut donc employer, comme clarifiant, de l'acétate neutre de plomb, exactement neutralisé par l'acide acétique : 300 grammes d'acétate neutre par litre, et acide acétique jusqu'à neutralisation au papier de tournesol.

Lorsque, dans un jus, il y a beaucoup d'inverti, on a seulement une diminution ; mais si la dose d'inverti devient faible, la diminution du fait du sous-acétate peut aller jusqu'à faire disparaître entièrement cet inverti. Dans certains cas, on a observé que 34 et même 40 % du lévulose étaient précipités par le réactif plombique, en présence de sels. Les expériences relatives à l'action du sous-acétate de plomb ont été faites de nouveau par Prinsen-Geerligs, et ce dernier arrive aussi à la conclusion que le lévulose est partiellement précipité par le sous-acétate, et que, dans les analyses de mélasses de cannes, le pouvoir rotatoire du sucre réducteur est compté trop bas. Or, si l'on admet la précipitation d'une fraction de lévulose pouvant atteindre 25 à 30 %, et que l'on calcule de nouveau les analyses dans cette hypothèse, on arrive à cette conclusion que le pouvoir rotatoire du réducteur ainsi rectifié est très voisin de celui du sucre inverti.

D'autre part, si, à une solution de sucre inverti pur, on ajoute du sous-acétate, on ne trouve plus le pouvoir rotatoire de l'inverti, mais une quantité égale ou inférieure de réducteur. Donc le pouvoir rotatoire a diminué, et l'on en pourrait conclure que, dans le sucre inverti, il y a plus de dextrose que de lévulose.

Ces faits expliquent que, dans les jus de cannes analysés avec emploi de sous-acétate, la rotation après inversion soit sensiblement la même qu'avant ; et l'on peut penser que, dans les jus de cannes, on a comme réducteur uniquement du dextrose. Prinsen-Geerligs a publié, par exemple, des analyses de jus de cannes dont nous extrayons les chiffres ci-dessous :

	Saccharose %	Glucose %	Lévulose %
Partie supérieure de la canne à 6 mois	1,02	1,24	1,25
— — à 9 mois	1,90	1,30	0,70
Partie inférieure à 9 mois	16,50	0,60	0,20
Canne mure	18,17	0,71	traces

Nous ne voulons pas dire, sans doute, que les réducteurs de la canne sont toujours constitués par du sucre inverti, mais nous pensons qu'on ne peut établir les quantités relatives de dextrose et de lévulose qu'après une analyse faite avec de l'acétate de plomb exactement neutralisé par de l'acide acétique.

Avec ce dernier réactif, on peut déterminer la nature du sucre réducteur existant dans la canne, soit dans ses diverses portions, soit à divers âges.

Les analyses effectuées dans ce but ont montré que les jus contenant beaucoup de sucre incristallisable renferment proportionnellement plus de lévulose que les jus possédant moins d'incristallisable. Pour l'essai, on prend dix tiges de cannes que l'on coupe chacune en neuf fragments ; on analyse le jus provenant des diverses parties de la canne.

	Polarisation directe	Polarisation après inversion	Sucre réducteur pour 100 cc.	Pouvoir rotatoire du réducteur (celui du sucre étant 100)
Tiers supérieur	8,70	9,70	1,75	— 45°
Tiers moyen	14,93	15,11	0,64	— 28
Tiers inférieur.	15,82	15,74	0,37	+ 21

ce qui donne en dextrose et en lévulose :

	Lévulose	Dextrose	Pour 100 de sucre réducteur	
			Lévulose	Dextrose
Tiers supérieur	1,04	0,71	59,4	40,6
Tiers moyen	0,33	0,31	51,5	48,5
Tiers inférieur.	0,11	0,26	30	70

Dans les cannes de deux années, on a trouvé des résultats analogues. Le pouvoir rotatoire des réducteurs provenant de la partie supérieure de la canne atteignait de 40 à 60 vers la gauche, tandis que celui répondant aux parties inférieures allait de — 7 à — 11° seulement.

On peut en déduire que les réducteurs des parties supérieures contiennent plus de lévulose, et on a reconnu également, en employant l'acétate neutre de plomb et l'acide acétique, que le jus d'une canne de une année renferme comme réducteurs un excès de lévulose par rapport au sucre interverti. Le même résultat est obtenu pour les mélasses.

En comparant les résultats obtenus sur un même jus avec l'acétate neutralisé, le sous-acétate et le sous-acétate suivi d'une addition d'acide acétique, on a trouvé :

	Acétate neutre	Sous acétate	Sous-acétate et 1 °/₀ acide acétique
Réactif employé	5 cc.	—	10 cc.
Polarisation directe	20,38	20,46	20,42
Sucre réducteur	0,13	0,11	—
Sucre °/₀ déduit de la pol. avant et après inversion.	20,48	20,20	20,48
Réaction du liquide filtré.	neutre	alcaline	acide

On arrive donc, comme conclusions, aux résultats suivants :

1° Les réducteurs du jus de cannes sont constitués par du dextrose et du lévulose, en proportions variables, et ce résultat est toujours obtenu quand on emploie de l'acétate neutre de plomb neutralisé par l'acide acétique.

2° Avec le sous-acétate de plomb, que l'on acidule ensuite ou non, le pouvoir rotatoire est modifié avec ou sans précipitation de lévulose, ce qui induirait à croire que les réducteurs se composent uniquement de dextrose, tandis qu'il existe réellement encore du lévulose.

3° Les jus de cannes contenant très peu de réducteurs peuvent contenir peu de lévulose, et au contraire, les jus provenant des parties supérieures des cannes renferment plus de lévulose que les jus fournis par la partie inférieure des cannes.

4° Il est très probable que le même fait se produit pour les cannes jeunes, comparées à une canne bien mûre de qualité moyenne.

Nouvelle méthode de dosage des sucres.

Par **M. Lehmann**.

(*N. Zeits. für Rub. Zuck. Ind.*, XXXIX, p. 223).

On ajoute à un volume connu d'une solution de liqueur de Fehling, dont la richesse en cuivre est exactement déterminée, une quantité également connue de solution sucrée, et on fait bouillir deux minutes pour le glucose, trois à quatre minutes pour le maltose. On peut alors, ou filtrer pour éliminer l'oxydule de cuivre et compléter le filtrat à 250 centimètres cubes avec de l'eau, ou bien placer le liquide dans une éprouvette de 250 centimètres cubes, ajouter de l'eau à la marque, et laisser reposer. On peut ainsi obtenir une certaine quantité de liquide entièrement débarrassé d'oxydule. A cette portion, on ajoute un peu d'acide sulfurique, de l'iodure de potassium, et de l'empois d'amidon, et on libre l'iode libre avec une solution titrée d'hyposulfite de soude 1/10 normale. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$2CuSO^4 + 4KI = 2CuI + I^2 + 2K^2SO^4$$

Il est préférable d'ajouter l'empois d'amidon seulement lorsque, par addition d'hyposulfite, la liqueur commence à se décolorer.

CORPS GRAS

Recherche des graisses étrangères dans le lard et le beurre.

Par **M. C. B. Cochran.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1897, p. 796.)

Pour déceler la présence de graisse de bœuf dans le lard, je me suis servi de la méthode suivante :

2 centimètres cubes de graisse fondue sont introduits dans une éprouvette graduée de 25 centimètres cubes de capacité, bouchée à l'émeri, et additionnés de 22 centimètres cubes d'alcool amylique. Le contenu de l'éprouvette est chauffé à environ 37° pour obtenir une solution parfaite, et abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il se refroidisse à 16 ou 17°. Cette température est maintenue pendant deux ou trois heures. Au bout de ce temps, la solution laisse déposer un précipité cristallin dont la proportion et la nature varient avec l'huile examinée.

Le précipité est jeté sur un filtre et séparé aussi complètement que possible du dissolvant. Une portion du précipité est ensuite placée dans un tube à essais et dissoute dans l'éther. L'ouverture du tube est fermée par un tampon d'ouate, et les cristaux qui se forment au bout d'un certain temps sont montés dans une goutte d'huile de cotonnier et soumis à l'examen microscopique. Par cette méthode, j'ai pu déceler la présence de quantités beaucoup plus faibles de graisse de bœuf qu'en faisant cristalliser directement l'échantillon dans l'éther.

Un échantillon de lard contenant 10 % de graisse de bœuf, et traité comme il vient d'être décrit, montre au microscope une abondante cristallisation caractéristique de la graisse de bœuf. Les cristaux de graisse de bœuf sont plus nombreux que les cristaux de lard. Lorsque le lard contenait 20 % de graisse de bœuf, je n'ai pas pu déceler un cristal de lard dans le champ du microscope.

Lorsque le lard renferme 5 % d'oléostéarine. les cristaux, bien que quelque peu modifiés dans leur aspect et leur mode d'aggrégation, ont fourni une preuve décisive en faveur de la présence de graisse de bœuf.

Un échantillon de lard contenant 2 % d'oléostéarine a donné des cristaux tellement ressemblants à ceux fournis par du lard pur, qu'il a été impossible de conclure à la falsification d'après l'aspect des cristaux.

La graisse de mouton donne des cristaux très analogues à ceux formés par la graisse de bœuf. Autant que je sache, il est impossible de distinguer ces deux graisses d'après les caractères de leurs cristaux. Tout ce qui a été dit au sujet de la recherche de graisse de bœuf dans le lard s'applique également à la graisse de mouton. Celle-ci se comporte exactement comme celle-là.

La quantité de précipité fournie par la solution amylique à 17°C., varie avec la nature de la graisse. Un échantillon de suif de bœuf traité comme il vient d'être dit a donné un précipité de 16 centimètres cubes. Le dépôt obtenu avec un échantillon d'oléostéarine a rempli le tube jusqu'au niveau du liquide. Le lard pur n'a jamais fourni plus de 4 centimètres cubes de précipité. Le rapport qui existe entre la quantité de précipité et sa nature ressort du tableau ci-après et peut servir de base au dosage approximatif de la graisse de bœuf dans le lard, surtout si l'on tient compte du point de fusion de l'échantillon. Deux ou plusieurs échantillons de lard pur, dont le point de fusion est connu, pourraient servir de termes de comparaison. Le volume du précipité et le point de fusion d'un échantillon d'origine inconnue, comparés au précipité et au point de fusion des échantillons types, constituent des points de repère suffisants pour juger de la qualité du produit examiné.

Avant de lire le volume du précipité, il est bon d'agiter l'éprouvette de manière à rassembler le précipité et le rendre plus compact.

Les points de fusion de graisses de porc consignés dans le tableau varient de 38 à 45°. L'écart est un peu plus grand que celui donné par le Département de l'Agriculture des Etats-Unis. Les échantillons prélevés sur différentes portions de l'animal ont été préparés au laboratoire. La méthode adoptée par l'Association des Chimistes agricoles a été suivie dans tous ses détails.

Lorsqu'il s'agit d'examiner des échantillons de beurre ou d'oléomargarine, il faut ajouter 8 centimètres cubes d'alcool amylique à 2 centimètres cubes de la graisse filtrée, chauffer jusqu'à dissolution complète et laisser refroidir à 17°. Il se forme un précipité qui, d'après mes expériences personnelles, est plus volumineux dans le cas de l'oléomargarine que dans le cas du beurre. En faisant recristalliser le précipité dans l'éther, on obtient des cristaux de grande dimension. Jusqu'à présent, je n'ai examiné que six échantillons, trois de beurre et trois d'oléomargarine. Mais, comme les cristaux se ressemblaient quelque peu dans les deux cas, je ne saurais me prononcer définitivement sur la valeur des résultats obtenus. Cependant, il sera peut-être possible de distinguer par cette méthode le beurre de l'oléomargarine.

Les nombres réfractométriques donnés dans le tableau ont été obtenus à l'aide du butyroréfractomètre de Zeiss. La première colonne donne le résultat de l'échantillon complet, la deuxième celui de sa portion soluble dans l'alcool amylique à 17° et la troisième colonne celui de la portion insoluble.

L'alcool amylique employé bouillait à 129°. Sa densité était de 0,81599.

Numéros	Echantillons	Dépôt à 17°C	Point de fusion	Aspect microscopique	Nombres lus à l'oléo-réfractomètre		
					Echantillon complet	Portion soluble	Portion insoluble
		c. c.					
1	Lard pur	0,5	40°,3	» »	»	»	»
2	90 °/₀ de lard nº 1 . . . 10 °/₀ d'oléostéarine . .	4,0	43°,2	Cristaux de graisse de bœuf en abondance.	46,0	46,1	40,0
3	80 °/₀ de lard nº 1 . . . 20 °/₀ d'oléostéarine . .	10,0	44°,0	Cristaux de graisse de bœuf. Point de cristaux de lard.	» »	» »	» »
4	70 °/₀ de lard nº 1 . . . 30 °/₀ d'oléostéarine . .	18,5	46°,0	Cristaux de graisse de bœuf. Point de cristaux de lard.	» »	» »	» »
5	Oléostéarine	24,0	53°,5	» »	39,1	»	»
6	Suif de bœuf	16,0	47°,0	» »	40,8	42,0	39,2
7	Graisse de tête de porc .	1,0	»	» »	»	»	»
8	90 °/₀ de nº 7. . . . . 10 °/₀ de suif de bœuf. .	1,85	»	Cristaux de graisse de bœuf en abondance. Cristaux de lard en petite quantité.	» »	» »	» »
9	80 °/₀ de nº 7. . . . . 20 °/₀ de suif de bœuf. .	2,75	»	Cristaux de graisse de bœuf. Point de cristaux de lard.	» »	» »	» »
10	70 °/₀ de nº 7. . . . . 30 °/₀ de suif	3,0	»	Beaux cristaux.	» »	» »	» »
11	Suif de mouton	18,5	52°,2	Cristaux analogues à ceux de graisse de bœuf.	»	»	»
12	90 °/₀ de nº 7. . . . . 10 °/₀ de suif de mouton.	1,87	»	Cristaux de graisse de mouton. Peu de cristaux de lard.	» »	» »	» »
13	80 °/₀ de nº 7. . . . . 20 °/₀ de suif de mouton.	4,0	»	Cristaux de graisse de mouton. Pas de cristaux de lard.	» »	» »	» »
14	Graisse de côtes de porc .	1,0	34°,0	» »	44.8	45,1	40.4
15	87,5 °/₀ de nº 14. . . . 12,5 °/₀ de suif de bœuf .	4,5	39°,0	» » » »	44,0 »	45,0 »	40,9 »
16	75 °/₀ de nº 14 . . . . 25 °/₀ de suif de bœuf. .	6,0	40°,5	Cristaux de graisse de bœuf. Quelques cristaux de lard.	43,9 44,5	45,0 45,3	40,9 40,2
17	Graisse de rognons de porc.	1,0	43°,5	» »	»	»	»
18	90 °/₀ de nº 17 . . . . 10 °/₀ de suif de bœuf. .	1,5	»	» » » »	» »	» »	» »
19	Lard d'intestins	4,0	45°,0	Très longs cristaux de lard.	42,5	40,0	40,0
20	Lard pur	1,5	39°,0	» »	45,0	45,8	41,1
21	Lard du éommerce . . .	1,5	40°,3	Cristaux de lard.	»	»	»
22	» » . . .	4,5	41°,5	» »	»	»	»
23	» » . . .	3,0	40°,4	» »	»	»	»
24	» » . . .	5,0	38°,8	Cristaux de graisse de bœuf.	»	»	»
25	» » . . .	3,0	36°,0	» » »	»	»	»
26	» » . . .	4,0	39°,0	» » »	»	»	»
27	Lard pur	4,0	36°,9	» » »	»	»	»

Sur la teneur en azote de la graisse de laine.

Par **M. A. Lidoff.**

(*Journal Rousskago-Chissitchaskago Obchtchestva* 1897, p. 308).

On sait que, par le nom de « graisse de laine » on désigne la graisse qui s'obtient comme sous-produit dans la purification de la laine brute. La teneur en graisse de la laine varie dans des limites assez larges, et, dans la laine fine de bonne qualité, elle peut s'élever jusqu'à 25 °/₀ en poids.

La graisse de laine brute a une composition assez variable. Elle contient une certaine quantité d'acides gras libres, d'éthers neutres, de cires — qui forment la partie constitutive la plus caractéristique de la graisse de laine — et de matières insaponifiables. Celles-ci se composent principalement d'alcools à poids moléculaire élevé, comme la cholestérine, l'isocholestérine, l'alcool cérylique, etc.

Malgré le très grand nombre de recherches dont la graisse de laine a été l'objet, sa composition chimique exacte n'est pas encore établie avec certitude. D'après les données de Hartmann, Schulze et Mærker, la graisse de laine est principalement formée par des éthers oléo et stéarocholestériques et isocholestériques. Suivant Buisine, elle renferme aussi de l'éther cérolocérylique. Les recherches étendues de Herbig (1) ont fait ressortir que les proportions relatives de matières insaponifiables et d'éthers neutres

(1) *Dingler's Polyt. J.*, t 297, 138 et 150.

dans des échantillons de graisse de laine de différentes provenances sont loin d'être identiques. Darmstaedter et Lifschitz (1) ont retiré de la graisse de laine, par la saponification fractionnée, deux nouveaux alcools $C^{10}H^{20}O$ et $C^{11}H^{22}O$ dont l'un correspond par sa composition au menthol, mais en diffère par son point de fusion.

Ces alcools ont reçu le nom de lanestols.

A l'état pur et anhydre, la graisse de laine est une substance jaunâtre semi transparente et possédant une odeur caractéristique. Elle diffère nettement de toutes les autres graisses connues en ce que, tout en n'étant pas soluble dans l'eau, elle s'y mélange facilement et en retient jusqu'à 80 % en poids sans changer sensiblement d'aspect. La graisse de laine purifiée, mélangée avec 22 à 25 % d'eau, n'est autre que la « lanoline » qui est employée en médecine et en parfumerie pour préparer différents onguents et pommades.

La graisse de laine ne se saponifie presque pas par les alcalis aqueux, et ne se saponifie que très difficilement par les alcalis en solution alcoolique à la pression ordinaire. Par contre, elle se saponifie rapidement et facilement par l'alcoolate de sodium ou par la potasse alcoolique sous pression.

Il est hors de doute que l'assainissement rationnel des eaux de lavage de la laine est liée directement à l'utilisation industrielle de la graisse de laine. Car, tant que la graisse de laine n'aura pas de valeur plus élevée et de marché plus assuré qu'elle n'en a actuellement, le traitement des eaux de lavage ne sera pas effectué sur une grande échelle. D'autre part, l'utilisation industrielle de la graisse de laine ne saurait faire de progrès réels tant que la nature chimique de ce corps gras ne sera pas bien connue.

Dans les différents essais de traitement de la graisse de laine, soit pour sa transformation en savon, huile d'alizarine, stéarine, oléine ou gaz, soit pour son blanchiment et sa purification, j'ai toujours constaté qu'elle se comportait d'une manière particulière. Ainsi, par exemple, son blanchiment réussit le mieux lorsqu'on emploie la méthode adoptée dans ces derniers temps pour le blanchiment de la laine, c'est-à-dire le blanchiment à l'acide hydrosulfureux. Ce fait m'a décidé à rechercher la présence d'azote dans la graisse de laine. Le premier essai — fusion avec le potassium métallique en vue d'obtenir le bleu de Prusse — a cependant donné un résultat négatif. Etant donné que, dans la plupart des traités, cette réaction est considérée comme ayant un caractère général, et susceptible d'être appliquée à toutes les susbtances organiques contenant de l'azote, ce résultat négatif m'a confirmé dans ma supposition, d'autant plus que la distillation de la graisse de laine avec de la chaux sodée en vue d'obtenir de l'ammoniaque a donné un résultat douteux, sinon négatif.

Pour m'assurer de l'absence totale d'azote dans la graisse de laine, j'ai fait un dosage d'azote par le procédé Dumas. Le résultat obtenu a montré que la graisse de laine renferme une quantité notable d'azote. Tous les dosages faits ultérieurement ont donné des résultats très concordants :

1° Graisse de laine brute, provenant de la fabrique d'Achoukine, à Charkoff.

Employé 0,410 gr. de substance. Obtenu, 5,1 cc. d'azote à 18°C. et 755 de pression, soit 0,00584 = 1,42 %.

2° Même graisse traitée par l'acide sulfurique, ensuite bouillie avec de l'eau et lavée pour éliminer l'acide sulfurique, comme dans la préparation de l'huile d'alizarine et dans la fabrication de la stéarine.

Employé, 0,512 de substance. Obtenu, 6,7 c c. d'azote à 18°C. et 754 millimètres de pression, soit 0,00767 gr. = 1,49 %.

3° Même graisse purifiée par l'acide sulfurique et soumise à la distillation dans un courant d'acide carbonique surchauffé.

Employé, 0,574 de substance. Obtenu, 7,2 c c. d'azote à 20°C. et 755 millimètres de pression, soit 0,0081 gr. d'azote = 1,42 %.

4° Lanoline Benno-Jaffe contenant 16,6 % d'eau.

Employé, 0,600 gr. de substance. Obtenu, 7,2 cc. d'azote à 25°C. et 766 millimètres de pressien, soit 0,00809 = 1,35 % ou calculé en lanoline anhydre = 1,62 %.

5° Lanoline Liebreich, de la Société pour le commerce des produits pharmaceutiques. Eau = 20,1 %.

Employé, 0,457 de substance, Obtenu, 5,7 cc. d'azote à 21°C. et 754 millimètres de pression, soit 0,00643 = 1,41 % ou calculé en substance anhydre, 1,76 %.

6° Lanoline achetée dans une des pharmacies à Charkoff. Eau = 25,9 %;

Employé 0,654 de substance. Obtenu, 12,6 cc. d'azote à 16°C. et 760 millimètres de pression, soit 0,0147 = 2,26 ou calculé en substance anhydre = 3,05 %.

La présence de quantités relativement considérables d'azote dans la graisse de laine ayant été démontrée, il était intéressant de déterminer sous quelle forme l'azote s'y trouvait. Il semblait probable que la graisse de laine renfermait de la lécithine, corps gras azoté très répandu dans la nature. Cependant, le dosage du phosphore dans la graisse qui n'en contient que des traces, et l'absence de choline ou d'alcali analogue dans la graisse m'ont fait abandonner cette supposition.

Pour séparer la substance azotée de la graisse, j'ai eu recours à la méthode suivante :

139,5 gr. de graisse de laine préalablement purifiée par l'acide sulfurique, comme il a été décrit plus haut, ont été saponifiés dans un ballon par une solution alcoolique de potasse caustique. Pour effectuer la saponification sous pression, le ballon a été fermé par un bouchon portant un tube long de 1 mètre.

Ce tube fonctionnait comme réfrigérant à air et déterminait une faible pression dans le ballon chauffé au bain-marie. Après saponification, la solution de savon chaude a été jetée dans un litre d'alcool concentré. Il s'est formé immédiatement un abondant précipité qui a été recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool, séché et pesé. Le précipité pesait 37,2 gr. et représentait par conséquent 26 % de la substance

(1) *Berichte*, 1895, p. 3133.

employée. L'examen de ce précipité a montré qu'il se composait principalement de cholestérine. Il contenait 0,93 $^0/_0$ d'azote.

Employé pour l'analyse, 0,346 de substance. Obtenu 2,8 cc. d'azote à 16°C. et 747 millimètres de pression, soit 0,00322 = 0,93 $^0/_0$.

La solution filtrée a été évaporée. Après évaporation au deux tiers et refroidissement, il s'est formé un nouveau précipité qui 10,1 gr. soit 7,2 $^0/_0$. Le dosage de l'azote dans ce précipité a donné exactement le même nombre que dans le précédent.

Employé pour l'analyse, 0,518 de substance. Obtenu, 4,3 cc. d'azote à 19°C. et 750 millimètres de pression, soit 0,00487 = 0,94 $^0/_0$.

Le reste de la solution de savon a été évaporé à siccité, le savon a été broyé avec de l'éther de pétrole, la solution éthérée a été filtrée sur une toile et évaporée. Le résidu sec a été traité par l'eau et le précipité insoluble formé a été recueilli, séché, et dissous à chaud dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable. Il s'est produit par le refroidissement un précipité cristallin qui a été séparé par le filtre, et la solution filtrée, acide et claire a été étendue d'une grande quantité d'eau. Il s'est séparé une masse jaune et visqueuse qui a été recueillie et séchée.

La substance ainsi obtenue représente apparemment la partie constitutive caractéristique de la graisse de laine. Elle gonfle dans l'eau (son volume augmente 20 fois), mais ne s'y dissout pas et renferme 11,8 $^0/_0$ d'azote.

Employé pour l'analyse, 0,139 gr. de substance. Obtenu, 14,4 cc. d'azote à 17°C. et 747 millimètres de pression, soit 0,0164 gr. = 11,8 $^0/_0$ Az.

Je n'ai obtenu jusqu'à présent que quelques grammes de cette substance. L'étude plus approfondie de ses propriétés jettera probablement un nouveau jour sur la nature chimique de la graisse de laine.

Sur la réduction des corps gras nitrés.

Par **M. A. Lidoff.**

(*Journal Rousskago Physico-Chimitcheskago Obchtchestra*, 1897, p. 312.)

Ainsi que je l'ai déjà montré dans un travail antérieur, les huiles grasses et les graisses contenant des acides gras non saturés fixent facilement des composés oxygénés de l'azote en se saturant plus ou moins suivant les conditions des expériences. En solution éthérée et à la tempéaature ordinaire, les huiles se saturent facilement d'une manière complète. Les oxydes d'azote s'obtiennent soit en faisant agir de l'amidon ou du mercure sur de l'acide azotique à chaud, soit en calcinant de l'azotate de plomb. On obtient dans ce cas un mélange d'oxygène et de composés oxygénés de l'azote. On peut encore préparer du peroxyde d'azote presque pur en chauffant à une douce chaleur un mélange d'acide azotique et d'acide arsénieux.

Lorsqu'on fait passer pendant longtemps un courant rapide de gaz azoteux, on observe fréquemment une élévation considérable de température de la solution éthérée. Quels que soient d'ailleurs la température et l'état de concentration de la solution, le gaz n'est jamais absorbé complètement. L'analyse du gaz sortant a montré qu'il se composait d'oxyde azotique, de protoxyde d'azote et d'oxygène. Il ne renferme plus de peroxyde ou n'en renferme qu'une trace.

Saturées par les composés oxygénés de l'azote, les huiles nitrées diffèrent nettement des huiles originelles. Leur densité augmente, quelquefois, dans des proportions considérables, et les huiles acquièrent la propriété de se dissoudre quelque peu dans l'eau (jusqu'à 1,25 gr. dans un litre d'eau) et de se volatiliser à une température relativement peu élevée (10 à 12 $^0/_0$ à la température de 105 à 110°).

En petites quantités, les huiles nitrées brûlent sans explosion, mais laissent après la combustion un résidu charbonneux considérable qui ne brûle que très difficilement.

Autant qu'on peut en juger par une expérience comparative, les huiles nitrées donnent par combustion une lumière plus intense que les huiles ordinaires.

J'ai nitré dans les conditions qui viennent d'être indiquées : l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de soleil, les acides gras libres de l'huile de ricin, l'acide oléique et l'acide linoléique. La volatilité mentionnée plus haut des corps gras nitrés dépend naturellement de la quantité d'oxydes d'azote fixés ; le maximum de volatilité (jusqu'à 12 $^0/_0$ à 110°) a été observé sur l'acide nitrolinoléique.

Le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl dans les corps gras nitrés ne donne pas de résultats concordants, et, pour cette raison, tous les dosages d'azote ont été faits par la méthode de Dumas. Chose curieuse, malgré un très grand nombre d'analyses, pas une seule fois on n'a observé une concordance complète entre la quantité d'azote calculée et celle trouvée dans l'analyse ; et cependant, les indices d'iode des huiles nitrées étaient nuls ou très voisins de zéro, ce qui impliquait la saturation complète des huiles par les oxydes d'azote. Ceci montre que toujours, à côté de la fixation des oxydes d'azote dans les conditions indiquées plus haut, il y a encore une réaction secondaire qui a pour resultat de diminuer les affinités libres des huiles non saturées. C'est ainsi que, dans des expériences réitérées de nitration de l'acide linoléique, la teneur en azote du produit nitré variait de 8 à 9,7 $^0/_0$, alors que la théorie exigeait 12,1 $^0/_0$ d'azote.

Une source d'erreur, mais en sens opposé, dans le dosage de l'azote, provenait du fait que les oxydes d'azote sont très facilement solubles dans les huiles nitrées. Dès que la réaction approche de sa limite, les oxydes d'azote se dissolvent dans le produit nitré, mais cette solution ne dégage plus les oxydes, même à chaud.

On obtient des résultats plus concordants en opérant sur un mélange d'acide azotique et d'acide arsénieux. Dans une expérience de nitration de l'huile de ricin par un mélange de cette nature, ce produit contenait 7,69 % d'azote, tandis que, si l'on considère l'huile de ricin comme une triricinoléine, le produit nitré devrait renfermer 7,24 % d'azote.

Etant donné que l'introduction de l'azote dans la molécule d'une substance modifie profondément sa nature chimique, il m'a paru intéressant, au point de vue théorique et industriel, de rechercher quelles sont les substances qui se forment lorsque les huiles grasses sont nitrées jusqu'à saturation et queles produits nitrés obtenus sont soumis à la réduction. Les procédés de réduction usuels — action de chlorure d'étain ou de l'hydrogène sulfuré — présentent l'inconvénient de souiller le produit qui renferme toujours de l'étain dans un cas et du soufre dans l'autre. Il est beaucoup plus commode de réduire les huiles nitrées en solution éthérée par l'amalgame d'aluminium en copeaux à basse température. A cet effet, l'aluminium est lavé par une solution concentrée de potasse caustique, ensuite par l'eau jusqu'à réaction neutre et finalement plongé dans une solution de bichlorure de mercure, ce qui donne lieu à un dégagement de gaz. Dès que le métal s'est recouvert d'un enduit grisâtre, on le lave rapidement dans une grande quantité d'eau, ensuite dans l'alcool et finalement dans l'éther. Les copeaux ainsi préparés sont ajoutés, en quantité égale à celle de l'huile à réduire, à une solution éthérée à 4 ou 5 %, (refroidie à 0°) de l'huile nitrée. La réaction se produit immédiatement. Il se dégage une quantité abondante de gaz et la température s'élève peu à peu. Pour maintenir la température aussi basse que possible, le vase contenant la solution éthérée est entouré de glace. Au bout de très peu de temps, le produit de réduction insoluble dans l'éther gagne le fond du vase et isole les copeaux d'aluminium. Pour parer à cet inconvénient, il faut agiter la solution aussi fréquemment que possible, ou mieux encore, suspendre dès le début de l'expérience, à l'aide d'une bande de toile, les copeaux au milieu de la solution. D'ordinaire, la réduction est terminée au bout de 24 heures.

Suivant le degré de nitration et la nature de l'huile traitée, la solution éthérée contient peu ou point d'huile après la réduction. Ainsi, en réduisant un échantillon d'huile de lin nitrée dont l'indice d'iode était égal à 0, et la teneur en azote à 9,1 %, on a obtenu une quantité assez considérable de précipité insoluble et une quantité également considérable d'une huile semi-liquide. Avec un autre échantillon d'huile de lin nitrée (indice d'iode = 0), préparée en traitant l'huile de lin par les gaz résultant de l'action de l'acide arsénieux sur l'acide azotique, il n'est resté, après la réduction, presque point d'huile dans la solution éthérée. En réduisant l'acide nitrolinoléique, le produit de réduction se précipite intégralement. Par contre, dans la réduction de l'huile de ricin nitrée, une partie du produit de réduction se précipite, et l'autre partie reste dissoute dans l'éther.

Le produit de réduction se présente en une masse solide, liquide ou semi-liquide. La portion soluble dans l'éther s'obtient directement par l'évaporation de la solution éthérée. Pour séparer la portion solide du produit d'avec l'hydrate d'alumine qui y est mélangée, le précipité lavé à l'éther est séché et décomposé par l'acide chlorhydrique à froid.

Quelque soin qu'on ait apporté à ce traitement par l'acide, il y a toujours décomposition du produit de réduction et passage d'azote dans la solution, très probablement à l'état de sel ammoniacal. Le dosage de l'azote dans cette solution acide peut se faire facilement en la traitant par l'hypobromite de soude dans le nitromètre Lunge. En réduisant l'acide nitrolinoléique en solution éthérée à 2 %, la presque totalité du produit de réduction se retrouve sous forme de précipité. La réduction a été opérée pendant 18 heures à 2°C. Le produit de réduction débarrassé de l'alumine et séché se présentait en une masse solide, point de fusion 92°, indice d'iode 20,2 (l'indice d'iode de l'acide nitrolinoléique était égal à 0), teneur en azote 5,8 % (teneur en azote de l'acide nitrolinoléique = 8,8 %). Cette substance était d'aspect résineux et pouvait facilement être réduite en poudre.

Un produit de réduction très intéressant a été obtenu en réduisant de l'acide linoléique incomplètement nitré. Le produit se présentait en une masse solide de consistance gélatineuse et facile à couper au couteau. Son indice d'iode était de 90. Il se dissolvait à chaud dans l'acide linoléique, mais s'en séparait de nouveau par le refroidissement. En traitant ce produit par différents solvants — éther, chloroforme, alcool — on obtient des substances de consistances et de densités différentes. Les indices d'iode des fractions ainsi séparées sont loin d'être identiques. Tandis que l'indice d'iode de la fraction la plus liquide et soluble dans l'éther est de 100,8, l'indice d'iode de l'huile épaisse, soluble dans le chloroforme, est de 88,8. L'indice d'iode de la troisième fraction soluble dans l'alcool est de 73,1 et celui du résidu solide insoluble dans les dissolvants mentionnés est de 53. La teneur en azote de ce produit de réduction solide est de 1,740 %.

Les huiles de ricin nitrées se présentent en masses épaisses et visqueuses. La nitration d'un échantillon de 170 grammes a été effectuée en trois phases. L'augmentation de poids a été de 6,4 %. L'indice d'iode de cette huile était de 0,3. Une solution éthérée à 4 % d'huile nitrée a été réduite à froid par l'amalgame d'aluminium pendant 48 heures. Une grande portion de l'huile est restée en solution. Le précipité a été séparé par le filtre, et la solution éthérée a été évaporée. On a obtenu une huile brun foncé qui représentait 65 % en poids du produit nitré soumis à la réduction.

Dans une autre expérience, on a réduit une huile de ricin nitrée dont l'indice d'iode était égal à 11, c'est-à-dire qui contenait des oxydes d'azote en solution. Le teneur en azote était de 7,69 %. La réduction a été opérée à froid en solution éthérée à 2 % par l'amalgame d'aluminium. Au bout de 24 heures, il s'est formé un précipité brunâtre, et la solution éthérée renfermait également une quantité notable d'huile. Le produit de réduction solide pesait 36,1 gr. le produit de réduction liquide pesait 40,6 gr. Le produit solide lavé à l'éther et séché, se présentait en une poudre impalpable rougeâtre. En décomposant leproduit à froid par l'acide chlorhydrique, on a obtenu une masse semi-liquide, visqueuse et verdâtre. Elle s'est gonflée légèrement dans l'eau. Séchée au bain-marie, elle s'est transformée en une masse solide et fragile. Le produit de réduction liquide est une huile brun foncé et jaune par transparence. L'indice d'iode de ce produit est égal à 9,1. Sa teneur en azote est de 5,08 %. Le produit solide ren-

ferme plus d'azote, soit 6,01 %. Il brûle difficilement et se dissout en partie dans le produit liquide en l'épaississant.

En supposant que les huiles réduites soient des mélanges de différents produits amidés, les essais de condensation de ceux-ci offrent quelque interêt.

Différents échantillons de produits de réduction liquides des dérivés nitrés des huiles de ricin, de lin et de noix, ont été traités par des déshydratants — acide sulfurique, chlorure de zinc, anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique a donné les meilleurs résultats. Après avoir bien mélangé l'huile réduite et l'anhydride phosphorique, on a placé le mélange dans une étuve chauffée à 65-70°. Au bout de quelques jours de chauffe, le mélange a été bouilli avec de l'eau jusqu'à élimination complète de l'agent de condensation. De cette manière, l'huile de lin réduite a fourni une curieuse substance solide qui, bouillie avec de l'eau, se gonfle jusqu'à ce que son volume augmente 10 fois et rappelle, par son aspect, le gluten gonflé sous l'action des acides.

La condensation de l'huile de ricin réduite fournit une masse élastique et brune qui, à l'état sec, se présente en une substance solide et brune, très difficile à réduire en poudre.

Contribution à l'analyse des corps gras.

Par **M. J. Lewkovitch.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 503).

Indice d'acétyle

L'indice d'acétyle, introduit par Benedikt comme constante chimique dans l'analyse des corps gras, fournit la mesure de la proportion des acides gras oxhydrylés dans les huiles et les graisses.

La méthode de détermination de l'indice d'acétyle, telle qu'elle a été proposée par Benedikt, est basée sur le fait que les acides oxhydrylés, chauffés avec l'anhydride acétique, échangent l'hydrogène de leurs groupes oxhydryles alcooliques contre le radical de l'acide acétique, suivant l'équation :

$$C^{17}H^{32}(OH)COOH + (C^2H^3O)^2O = C^{17}H^{32}(OC^2H^3O)COOH + C^2H^4O^2$$

Acide ricinoléique. Anhydride acétique. Acide acétylricinoléique. Acide acétique.

L'acétylation et la détermination de l'indice d'acétyle ont été effectuées comme suit :

Les acides gras libres ont été préparés d'après la méthode nouvelle et chauffés avec de l'anhydride acétique La masse obtenue a été bouillie avec de l'eau et lavée jusqu'à élimination complète de l'acide acétique. Les acides gras acétylés ont été séparés par le filtre, et leurs indices d'acide et de saponification ont été déterminés comme à l'ordinaire. La différence entre les deux nombres ainsi obtenus a été désignée par le nom d' « indice d'acétyle ».

La neutralisation et la saponification des acides gras acétylés étaient supposées avoir lieu en deux phases :

I. $$C^{17}H^{32}(OC^2H^3O)COOH + KOH = C^{17}H^{32}(OC^2H^3O)COOK + H^2O$$

Acide acétylricinoléique. Acétylricinoléate de potasse.

II. $$C^{17}H^{32}(OC^2H^3O)COOK + KOH = C^{17}H^{32}(OH)COOK + C^2H^3O^2K$$

Acétylricinoléate de potasse. Ricinoléate de potasse.

Il en résulte que l'indice d'acétyle indique le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaire pour neutraliser l'acide acétique obtenu en saponifiant 1 gramme d'acide gras acétylé.

L'oxhydryle du groupe carboxyle des acides gras ne devrait pas, d'après les considérations qui viennent d'être exposées, être affecté par le processus d'acétylation. Les acides gras ne contenant pas d'oxydryle alcoolique, tels que les acides stéarique, oléique, etc., ne devraient, par conséquent, en fournir aucun indice d'acétyle. Pour ces acides, les indices d'acide et de saponification devraient se confondre.

J'ai cependant montré que les acides caprique, laurique, palmitique, stéarique, cérotique et oléique purs ont donné des indices d'acétyle très considérables lorsqu'on les traitait d'après la méthode de Benedikt et Ulzer. Ce résultat ne pourrait s'expliquer qu'en admettant que les acides en question ont été transformés en leurs anhydrides, l'anhydride acétique agissant dans le sens de l'équation suivante :

$$C^{15}H^{31}COOK + \begin{matrix} C^2H^3 \searrow \\ C^2H^3 \nearrow \end{matrix} O = \begin{matrix} C^{15}H^{31}CO \searrow \\ C^{15}H^{31}CO \nearrow \end{matrix} O + 2C^2H^3O.OH.$$

Ac. palmitique. Anhydride acétique. Anhydride palmitique. Ac. acétique.

Lorsque les acides ont été dissous dans l'alcool froid pour le titrage, l'addition de potasse a provoqué l'hydrolyse (saponification) partielle des anhydrides, et, comme une certaine quantité de potasse s'est combinée dans chaque cas à l'acide régénéré, il en est résulté un indice d'acide (apparent) de la substance. Mais lorsque les anhydrides dissous dans l'alcool ont été agités avec de l'eau, la première goutte de potasse caustique a provoqué (en présence de phénolphtaléine) une coloration rose qui n'a disparu que lentement. Ceci montre que, dans la solution alcoolique, il s'est produit une hydrolyse partielle des anhydrides, l'hydrolyse ayant cessé lorsque l'équilibre a été atteint dans la solution. Dans ces conditions, des indices d'acétyle ont été obtenus qui étaient purement fictifs.

Les acides gras oxhydrylés sont certainement acétylés lorsqu'ils sont soumis à l'ébullition avec l'anhydride acétique, mais, en même temps, les acides acétylés sont convertis en leurs anhydrides respectifs par suite de l'action déshydratante qu'exerce l'anhydride acétique employé en excès. De plus, l'ébulli-

tion subséquente avec l'eau en vue d'éliminer l'acide acétique fait qu'une portion des anhydrides subit une hydrolyse en fournissant un mélange d'acides gras acétylés et de leurs anhydrides acétylés. Lorsque ce mélange est dissous dans l'alcool et titré avec la potasse caustique, il se produit, après neutralisation de l'acide libre, une hydrolyse partielle qui donne un *indice d'acide* (« indice d'acide de l'acétyle » de Benedikt). Mais cet indice d'acide sera inférieur au véritable indice d'acide des acides gras acétylés, les anhydrides restant dans une certaine mesure inattaqués.

Comme conséquence, l'indice de saponification du produit acétylé (« indice de saponification de l'acétyle » de Benedikt) se trouvera être au-dessus de la vérité, les anhydrides non encore hydrolysés subissant une saponification sous l'action de la potasse alcoolique bouillante. La différence entre l'indice d'acide et l'indice de saponification, différence qui est censée représenter l'indice d'acétyle, n'a donc aucune signification analytique.

Bien entendu, cet argument s'applique également aux mélanges d'acides gras des séries acétique et oléique et d'acides oxhydrylés.

Etant donné qu'il n'existe aucune méthode pour déterminer si l'hydrolyse des anhydrides est complète après l'ébullition avec l'eau (les anhydrides des acides gras supérieurs sont très stables, même par ébullition avec l'eau), j'ai rejeté entièrement la méthode de Benedikt, et me suis proposé de déterminer le véritable indice d'acétyle en dosant la quantité d'acide acétique fixée par l'acide oxhydrylé à l'état d'acétyle C^2H^3O et cédée, lors de la saponification, à la potasse caustique

Cette détermination se fait en soumettant le produit acétylé à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, et dosant l'acide d'après la méthode proposée par Reichert pour le dosage des acides volatils. Mais, entre ma méthode et celle de Reichert, il y a cette différence que, dans mon cas, l'acide volatil, c'est-à-dire l'acide acétique, est chassé totalement par distillation. Il faut recueillir 500 à 700 centimètres cubes de liquide pour que la totalité de l'acide acétique se retrouve dans la portion distillée. Celle-ci est titrée avec une solution normale de potasse caustique en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Le nombre de centimètres cubes de potasse normale employée par gramme de produit acétylé, multiplié par 56,1, représente l'indice d'acétyle des acides gras insolubles.

En répétant mes expériences, j'ai trouvé que ma méthode donnait des résultats exacts. Mais, le moins qu'on puisse dire de ce procédé, c'est qu'il est trop compliqué. En outre, il donne prise à une objection : l'indice d'acétyle se rapporte plutôt aux acides gras insolubles qu'aux huiles et graisses elles-mêmes. Il tend naturellement à masquer certaines différences qui existent entre les différents glycérides, car, pendant préparation des acides gras, des acides volatils sont éliminés par lavage, et les différences caractéristiques entre les corps gras tels que le beurre et le suif, par exemple, peuvent disparaître complètement. Une autre source d'erreur réside encore dans le fait que, pendant la mise en liberté et la dessiccation des acides gras, ceux-ci peuvent subir une oxydation avec formation de composés oxhydrylés qui doivent augmenter l'indice d'acétyle des acides.

Pour toutes ces raisons, il paraît préférable d'opérer sur les corps gras originels, et de ranger ainsi l'indice d'acétyle parmi les autres constantes, telles que l'indice de saponification, l'indice d'iode, etc. Etant donné que le radical basique — le glycéryle — est le même dans tous les corps gras, il est évident que les différences observées entre les mélanges d'acides gras provenant de différentes huiles et graisses reflètent fidèlement les différences entre les huiles et les graisses elles-mêmes. Cette manière de voir est corroborée par différentes réactions : par exemple, par l'action de l'acide sulfurique sur les acides gras d'une part, et sur les huiles et graisses d'autre part.

Les huiles et les graisses fixent des radicaux acétyles. Mais cette réaction ne se complique pas, comme dans le cas des acides gras, par la formation d'anhydrides, de telle sorte que les huiles et les graisses neutres fournissent des éthers acétylés également neutres. La petite quantité d'acides gras libres existant dans les huiles peut être totalement négligée, comme n'affectant pas les résultats d'une manière appréciable

Il semble donc qu'en prenant la différence entre les indices de saponification des éthers acétylés et des éthers originels, on doit obtenir les indices d'acétyle. Si tous les chimistes s'accordaient à considérer cette différence comme le véritable indice d'acétyle, la discussion pourrait en rester là. Mais évidemment, ce ne serait pas un procédé bien rationnel, puisque les produits acétylés ont un poids moléculaire plus élevé que les huiles et les graisses originelles. Les deux classes de corps ne sont donc pas strictement comparables, à moins que nous ne ramenions par le calcul la quantité de substance acétylée au poids correspondant de la substance originelle.

Je préfère déterminer l'indice d'acétyle en dosant directement la quantité d'acide acétique formée par la saponification. Voici comment il convient d'opérer : 10 grammes d'une huile ou d'une graisse sont bouillis avec leur volume d'anhydride acétique pendant deux heures dans un ballon muni d'un appareil à reflux. Le mélange est ensuite transvasé dans un grand verre, additionné de quelques centaines de centimètres cubes d'eau, et soumis à l'ébullition pendant une demi-heure. Il convient de faire passer dans le mélange un courant très lent d'acide carbonique par un tube étiré en pointe, pour prévenir les soubresauts. Par le refroidissement, le mélange se sépare en une couche huileuse et une couche aqueuse qui est soutirée à l'aide d'un siphon, tandis que la couche huileuse est de nouveau soumise à l'ébullition avec l'eau, jusqu'à ce que la dernière trace d'acide acétique soit éliminée. Le produit acétylé est débarrassé de l'eau et finalement filtré.

Cette opération peut être effectuée quantitativement, et, dans ce cas, le lavage est opéré sur un filtre taré. L'augmentation du poids de la substance employée montre que des groupes acétyle ont été fixés par le corps gras. Cette méthode peut rendre des services lorsqu'il s'agit de déterminer si la substance examinée renferme une quantité notable d'acides oxhydrylés.

2 à 4 grammes de la substance acétylée sont saponifiés au moyen de potasse alcoolique, exactement comme dans la détermination de l'indice de saponification. Si, pour doser l'acide acétique, on emploie la méthode dite de distillation, il n'est pas nécessaire d'opérer avec des quantités exactement mesurées

de potasse alcoolique. Si l'on emploie la méthode dite de filtration, la potasse alcoolique doit être exactement mesurée. (Toutefois, il est bon de mesurer toujours la potasse normale employée, ce qui permet de déterminer en même temps l'indice de saponificaiion de l'huile ou de la graisse acétylée). La saponification terminée, le savon est dissous dans l'eau. A partir de cette phrase, la détermination peut être effectuée soit : 1° par la « *méthode de distillation* », soit : 2° par la « *méthode de filtration* ».

1° *Méhode de distillation.* — On ajoute de l'acide sulfurique étendu (1 : 10) en quantité plus que suffisante pour neutraliser la potasse employée, et l'on fait distiller le liquide comme dans la méthode de Reichert. Etant donné que, pour enlever la totalité de l'acide acétique, il faut recueillir plusieurs centaines de centimètres cubes de liquide, il faut effectuer la distillation dans un courant de vapeur, ou bien ajouter de temps en temps de l'eau dans le ballon à l'aide d'un entonnoir à robinet fixé dans le bouchon. Il suffira de recueillir 500 à 700 centimètres cubes, les derniers 100 centimètres cubes ne contenant pratiquement point d'acide acétique On filtre la portion distillée pour éliminer des particules d'acides gras insolubles entraînées mécaniquement, et on la titre avec une solution décinormale de potasse caustique en employant la phénolphtaléine comme indicateur. En multipliant par 5,61 le nombre de centimètres cubes et divisant le produit par le poids de la substance employée, on obtient l'*indice d'acétyle*.

2° *Méthode de filtration.* — On ajoute à la solution de savon une quantité d'acide sulfurique *exactement* suffisante pour neutraliser la potasse alcoolique employée, et on chauffe légèrement. Les acides gras se séparent sous forme d'une couche huileuse. (Si l'on a déterminé l'indice de saponification, il est naturellement nécessaire de tenir compte du volume d'acide employé pour titrer la potasse en excès. On sépare par le filtre les acides gras insolubles, on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acide, et on titre la portion filtrée avec une solution décinormale de potasse en employant la phénolphtaléine comme iudicateur. L'indice d'acétyle est calculé comme il a été indiqué plus haut.

Il va sans dire que les deux méthodes doivent donner des résultats identiques. Les expériences consignées dans le tableau suivant montrent que la concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes est très satisfaisante. La seconde méthode est moins longue et plus commode que la première.

Nous pouvons donc définir l'*indice d'acétyle* en disant qu'il *représente le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaire pour neutraliser l'acide acétique obtenu en saponifiant 1 gramme de l'huile ou de la graisse acétylée.*

Numéros	1. Nature des corps gras	2. Corps gras acétylé			3. Portion filtrée de III, acidifiée et distillée. Indice d'acétyle calculé.	4. Acides gras insolubles de 3 distillés. KOH décinor. employée pour neutraliser la port. distillée
		Indice de saponification	Indice d'acétyle			
			Distillation	Filtration		
		I	II	III		cent. cubes
1	Huile de ricin I.	311,2	150,5	149,6	»	»
	» » II	310,3	149,9	149,4	»	0,0
	» » III	312,1	»	146,7	»	0,1
2	Huile de coton I	213,3	24,76	25,1	»	»
	» » II. . .	216,5	»	21,1	»	»
	» » III . .	214,7	»	21,9	»	»
3	Huile de maïs I.	201,5	8,75	8,25	»	0,0
	» » II	»	»	8,21	»	»
	» » III	200,9	7,81	7,9	7,62	0,0
4	Huile de colza	192,9	17,2	16,6	»	»
5	Huile d'olive I	203,1	12,78	13,48	13,48	»
	» » II.	204,7	»	13,62	13,44	»
6	Huile de lin I	208,5	6,85	6,92	6,92	»
	» » II	210	7,03	»	»	»
7	Huile de foie de requin . .	»	»	17,83	»	»
8	Huile animale	221	22,04	22,38	»	»
9	Huile de pieds de cheval .	214	»	14,40	»	»
10	Suif (Amérique du Sud). .	202,4	9,52	9,82	»	»
11	Moelle de bœuf.	203,6	6,63	6,64	»	»
12	Huile de croton I	236	40,68 *	41,09 *	»	»
	» » II. . . .	237,1	40,85 *	40,91 *	»	»
	» » III . . .	240,4	»	53,55 *	»	»
13	Huile de noix de coco . .	»	57,29 *	»	»	»
14	Graisse de beurre	»	45,23 *	»	»	»

Pour vérifier l'exactitude du second procédé, dans quelques cas, la portion filtrée neutralisée a été acidifiée et l'acide acétique a été recueilli par distillation. Le même nombre a été obtenu que celui consigné dans la colonne 2 III. Les acides gras insolubles, soumis à la distillation dans un courant de vapeur, n'ont pas donné trace d'acides volatils, ainsi que le montre la colonne 4.

Les huiles et les graisses indiquées dans le tableau sous les n[os] 1 à 11 ne renferment pratiquement pas

* Les nombres marqués d'un astérisque sont donnés sous réserve.

d'acides gras volatils. Il est évident que, dans le cas de glycérides, possédant des indices de Reichert considérables, tels que l'huile de croton, l'huile de noix de coco et la graisse de beurre — nos 12 à 14 du tableau — une complication survient, et il paraîtrait que, pour cette raison même, il serait préférable d'opérer sur les acides gras insolubles, après élimination des acides volatils, ou du moins de la majeure partie de ceux-ci, et de déterminer ensuite leur indice d'acétyle. Cette objection n'a pas cependant d'importance, et je montrerai dans un prochain mémoire comment le véritable indice d'acétyle doit être déterminé. En attendant, les indices d'acétyle des nos 12, 13 et 14 doivent être considérés comme représentant à la fois les acides volatils et les acides oxhydrylés, et acceptés sous bénéfice d'inventaire.

Je me borne à proposer ces deux procédés comme suffisamment pratiques pour la détermination de l'indice d'acétyle, sans discuter les conclusions qui peuvent être tirées des nombres obtenus. Ces nombres s'écartent considérablement de ceux donnés par Benedikt et Ulzer et qui doivent par conséquent être abandonnés. Les indices d'acétyle publiés pendant ces dernières années tombent sous la même observation, et leur revision s'impose. Il est à noter que si l'huile ou la graisse renferme des *alcools libres* — phylestérol, cholestérol — l'indice d'acétyle donnera en même temps la mesure des alcools libres et des acides oxhydrylés.

Si l'alcool libre est isolé, son indice d'acétyle doit également être déterminé. La différence entre l'indice d'acétyle de l'huile originelle et l'indice d'acétyle de l'alcool libre donne la mesure exacte de la proportion des acides oxhydrylés en présence.

La détermination de l'indice d'acétyle d'un *alcool libre* n'offre pas de difficulté. En acétylant l'alcool, on obtient son acétate. L'indice de saponification de ce dernier est en même temps son indice d'acétyle.

Je poursuis actuellement l'étude des cires naturelles caractérisées par la présence d'alcools libres. Leurs indices d'acétyle seront publiés prochainement.

L'huile de sésame et la margarine

Par **M. Raumer**

(Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, p. 749)

D'après la loi (allemande) du 4 juillet 1897, les fabricants de margarine sont tenus d'incorporer à leurs produits 10 % au moins d'huile de sésame. Au moyen de la réaction de Baudouin (agitation avec l'acide chlorhydrique et le furfurol) il devient ainsi facile de rechercher dans les beurres la présence de margarine additionnée d'huile de sésame.

D'une façon générale, c'est l'intermédiaire seul, et non le producteur de margarine qui sera atteint par cette loi. Le premier, en effet, est directement responsable des produits qu'il vend, tandis que le second, qui, dans beaucoup de cas, fabrique également du beurre, se gardera bien d'additionner sa margarine d'huile de sésame, et conservera, de ce fait, le véritable monopole de la falsification.

Dans ces conditions, l'essai légal des beurres par la méthode de Baudouin ne présente plus aucun intérêt. Cette formalité n'atteindrait qu'un petit nombre de falsificateurs, alors que les véritables fraudeurs, dont le nombre et l'importance sont autrement considérables, seraient à l'abri de toute inquiétude.

Mais, en dehors de toute question légale, je tiens à faire remarquer que l'essai de Baudouin, considéré en lui-même et pour le but auquel on le destine, peut conduire à ces conclusions radicalement fausses.

En 1896, on avait déjà montré que l'huile de sésame passe presque inaltéré dans le lait de certains animaux, et qu'en particulier le lait de chèvres ayant été alimentées de sésame donne la réaction de Baudouin [1]. Plus récemment, Hannaux [2] a également montré que le beurre coloré au curcuma donne exactement la même réaction que l'huile de sésame.

Dans le courant de l'été dernier, j'ai soumis à l'essai de Baudouin (acide chlorhydrique et furfurol) un grand nombre de matières colorantes végétales, et j'ai pu constater que seul, le curcuma donne une réaction identique à celle de l'huile de sésame La seule différence est que le curcuma se colore déjà en rouge par la simple action de l'acide chlorhydrique.

Parmi les colorants jaunes et orangés dérivés du goudron de houille qui donnent avec l'acide chlorhydrique et le furfurol la réaction de l'huile de sésame, je citerai les suivants :

I. Ponceau (?)
II. Orangé II, orangé de β-naphtol, tropéoline 000 N° 2.
III. Jaune acide G, sel de soude de l acide amidoazobenzoldisulfonique.
IV. Orangé de diméthylaniline, sel de soude de l'acide diméthylamidoazobenzolmonosulfonique.
V. Jaune de méthanile S, sel de soude d'un acide disulfonique du phénylamidoazobenzène.

Pour les colorants III, IV et V, la réaction à l'acide chlorhydrique avait déjà été indiquée par R. Möhlau [3].

J'ai ensuite incorporé ces diverses matières colorantes dans des beurres purs, et j'ai pu constater que les échantillons ainsi préparés donnaient, simplement par agitation avec l'acide chlorhydrique, la réaction soi-disant caractéristique de l'huile de sésame. Essayer la réaction au furfurol serait donc peine perdue.

En résumé, on peut donc conclure avec Spampani et Daddi qu'il n'existe aucun moyen de déceler la présence d'huile de sésame dans les beurres. L'application légale de la méthode de Baudouin à la recherche de la margarine est donc un leurre à tous points de vue.

(1) Spampani et Daddi. — *Staz. sperim. agric. ital.*, 1896, 29. — (2) *Rép. Pharm.*, 1897, p. 208.
(3) *Organische Farbstoffe welche in der Textil-industrie Verwendung finden.*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 1 1 février. — Sur certains exemples singuliers d'approximations successives. Note de M. Picard.

— MM. R et A. Soret adressent une note sur un cas d'éléphantiasis avec troubles nerveux guéris après application des rayons X.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un Mémoire de M. *Frederico Amadeo*, de Naples, intitulé : « Curve k-gonali de S^{esima} specie. »

— Sur les masses des planètes. Note de M. Roger.

— Résumé des observations solaires faites à l'Observatoire royal du Collège romain pendant le douzième semestre 1897. Note de M. Tacchini.

— Sur l'extension du système décimal au jour et au cercle entiers ; avantages et procédés pratiques. Note de M. De Rey-Pailhade.

— Sur les fonctions abéliennes singulières. Note de M. G. Humbert.

— Sur quelques algorithmes généraux et sur l'itération. Note de M. Léméray.

— Sur les surfaces qui admettent un groupe infini discontinu de transformations bi-rationnelles. Note de M. Painlevé.

— Déformation des métaux (essai d'une théorie). Note de M. Mesnager.

— Mesure directe de la période des oscillations hertziennes. Note de M. Decombe.

— Émission de rayons secondaires par l'air, sous l'influence des rayons X. Note de M. Sagnac.

— Sur un nouvel interrupteur pour les bobines d'induction. Note de M. Cremieu.

— Sur un hydrure de dicamphène cristallisé. Note de MM. Etard et Méker.

Dans 100 parties de chlorhydrate de térébenthine sec, chauffé *seulement* à la température nécessaire pour le fondre, on introduit 15 parties de sodium en une fois et l'on agite fréquemment de façon à granuler le sodium fondu et le mettre ainsi en contact avec le chlorhydrate maintenu liquide. La réaction étant terminée, on traite par la benzine, on lave la solution benzinique avec de l'eau, puis on distille. Après départ de la benzine, on sépare par le fractionnement environ 45 parties de liquide bouillant entre 150-160° et 30 parties passant entre 320-330°. La fraction légère est additionnée d'un peu de benzine et traitée par de l'acide sulfurique fumant pour décomposer les carbures étrangers, on lave à la trompe avec de l'acide sulfurique jusqu'à décoloration complète, on lave à l'eau puis on distille et l'on obtient 15 à 20 % d'une substance cristallisée. Le carbure liquide passant entre 320-330° après fractionnement convenable constitue un liquide incolore non fluorescent, visqueux, passant à 337° (non corr.) : $D_{15} = 0,963$: $\alpha = 46°,20$ sur 0,20m. Pouvoir rotatoire ;

$$(\alpha)\ D = 24°,3.$$

Abandonné au froid, ce carbure cristallise en octaèdres bien réguliers. L'hydrure de dicamphène solide cristallise dans le système cubique $D_{15} = 1,001$. Ebullition 326-327°. Le liquide condensé se prend en une masse fusible à 75°. Pouvoir rotatoire $\alpha_D = 15°,42$ en moyenne. Ce carbure répond à la formule $C^{20}H^{34}$.

— Action de la cyanamide sur le bromanile en présence de la potasse. Note de M. Imbert.

La cyanamide en solution alcoolique ou aqueuse ne réagit pas sur le bromanile, même à la température d'ébullition ; mais si, dans une solution aqueuse et bouillante de cyanamide, tenant en suspension du bromanile pulvérisé, on ajoute quelques fragments de potasse, le liquide prend une belle coloration verte à reflets jaunes. L'addition d'un acide tel que HCl fait virer la coloration au bleu, puis au violet. Le corps obtenu dans cette réaction est un dicyanimino-dibromodioxyquinone dipotassique. Le chloranile donne un résultat analogue.

— Recherches sur le phosphore organique. Note de M. Jolly.

Il semble résulter de cette note qu'il n'existe pas de phosphore métalloïdique non oxydé intégré dans une molécule organique.

— Les inhalations de chloroforme déterminent-elles la production d'oxyde de carbone dans le sang ? Note de M. De Saint-Martin.

D'après cette note, le sang normal dégage, lorsqu'on le traite dans le vide à 40° par un acide organique, de petites quantités d'oxyde de carbone, comprises entre 0,08 et 0,2 %. Ce gaz préexiste-t-il dans le sang ou prend-il naissance par l'action de l'acide sur une substance contenue dans le sang ?

— Sur l'oxydase du *Botrytis cinerea*. Note de M. Laborde.

Le Botrytis cinerea vivant en parasite sur le raisin produit une oxydase qui peut se trouver dans le vin et en provoquer la casse.

— Tuberculose et pseudo-tuberculoses. Note de MM. Bataillon et Terre.

— Les parasites du cancer et du sarcome (morphologie, répartition). Note de M. Bosc.

— Remarques sur les appendices de Bloch chez les Siluroïdes du genre *Aspredo*. Note de M. L. Vaillant.

— Sur la place des spongiaires dans la classification. Note de M. Delage.

— De l'influence des rayons X sur la germination. Note de MM. Maldiney et Thouvenin.

Les rayons X semblent hâter la germination du liseron, du cresson et du millet.

— La mélanose des mandarines. Note de M. Trabut.

Cette maladie est due à un champignon du genre *Septoria*. L'auteur le dénomme septoria glaucescens.

— Recherche et dosage du manganèse dans les plantes et les terres végétales par une méthode colorimétrique. Note de M. Pichard.

La terre végétale est calcinée avec du carbonate de soude séché, puis la masse est reprise par de l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique. La solution obtenue est traitée par du minium ou du bioxyde de plomb et de l'acide azotique. S'il y a du manganèse, on obtient une coloration rose. On opère de même avec les plantes ; pour le dosage, on compare la couleur à celle d'une solution de permanganate.

— Sur le poudingue de l'amône dans le val Ferret suisse. Note de MM. Duparc et Pearce.

— Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température. Note de M. Lacroix.

— Sur l'origine des nappes de recouvrement de la région de l'Ubaye. Note de MM. Kilian et Haug.

— Sur quelques phénomènes d'érosion et de corrosion fluviales. Note de M. Brunher.

— M. Mayou adresse une note relative à la grande pyramide d'Égypte considérée comme ayant été à son origine un monument géodésique.

— M. d'Ocagne adresse une note intitulée : « Application aux équations à trois et quatre variables de la méthode monographique la plus générale résultant de la position relative de deux plans superposés.

— M. Valerio adresse une note « Sur la loi des erreurs d'observation ».

Séance du 21 février. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes. Note de M. Berthelot.

Les phénomènes généraux que l'on observe en étudiant les réactions de l'effluve se résument en un double mouvement : l'un de décomposition des principes mis en expérience, tendant à séparer de l'hydrogène et les composés binaires les plus simples ; l'autre de condensation ou de polymérisation avec formation de composés complexes de l'ordre le plus élevé. Il est à remarquer que l'azote fixé sous l'influence prolongée de l'effluve paraît être à l'état de dérivé ammoniacal, c'est-à-dire amidé ou amine, spécialement de polyamine. Jamais on n'a observé la formation de dérivé azoïque ou nitrosé ou nitré ou hydrazinique ; il n'apparaît pas davantage d'acide cyanhydrique.

— Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux. Carbures d'hydrogène et azote. Note de M. Berthelot.

1° Les carbures acétyléniques C^nH^{2n-2} se changent en polymères condensés sans perte notable d'hydrogène ;

2° Les carbures éthyléniques C^nH^{2n} se polymérisent aussi, mais en perdant une dose d'hydrogène répondant à une fraction d'équivalent par molécule de carbone, c'est-à-dire qu'il se forme des dérivés $(C^nH^{2n})^m - H^2$, m étant égal à 4 ou 5 (ou multiple), ce qui rapproche ces derniers de la composition centésimale des camphènes. Ils représentent sans doute des carbures cycliques ;

3° Les carbures forméniques C^nH^{2n+2} perdent en plus 2 atomes d'hydrogène par molécule, en formant des dérivés qui semblent identiques avec ceux des carbures éthyléniques, dont les carbures forméniques représentent les hydrures ;

4° Tous les carbures étudiés fixent l'azote en formant des combinaisons alcalines de l'ordre des polyamines, probablement cycliques ;

5° Ces polyamines semblent : des tétramines avec les carbures éthyléniques et forméniques ; des diamines avec les carbures acétyléniques. Elles dérivent de l'association de l'azote et des carbures polymérisés, d'ordinaire avec perte d'hydrogène sous l'influence de l'effluve. En raison de cette perte d'hydrogène, les polyamines peuvent être envisagées comme des composés cycliques résultant de l'association du groupement amide AzH^2 avec les résidus du carbure initial générateur.

Les polyamines formées au moyen de l'acétylène et de l'allylène se rattachent à des types cycliques analogues, mais dans lesquels une diminution plus forte des capacités de saturation du carbone et de l'azote aboutit à des composés où la dose relative de l'azote, comparée à la formule des générateurs, est moitié moins élevée que dans les précédents.

— Sur les dérivés de la cinchonine. Note de M. Grimaux.

L'auteur a entrepris avec M. Gerber, notre excellent collaborateur, des recherches sur le composé obtenu par MM. Kœnigs et Comstock en faisant réagir le brome sur le produit brut d'oxydation de la cinchonine. Ce corps répond à la formule $C^9H^{14}BrAzO^2HBr$, il fond à 244-245°. Il fournit un dérivé nitrosé, un produit d'hydrogénation qui a été isolé à l'état de dérivé acétylé fusible à 112°,5-113°. Ce corps n'est donc pas autre chose que le bromhydrate de bromomézoquinène. Son dérivé de réduction acétylé est l'acétylmézoquinène. Traité par l'hydrate d'argent, il fournit un dérivé oxhydrylé, l'oxymézoquinène.

— Sur la place des Éponges dans la classification, et sur la signification attribuée aux feuillets embryonnaires. Note de M. Perrier.

— M. Magnenant soumet au jugement de l'Académie un mémoire relatif à un rideau hydraulique de sûreté.

— M. Mascart présente à l'Académie différentes publications du *Meteorological Office* de Londres.

— Sur l'itération. Note de M. Bourlet.

— Remarque sur une note de M. Moreau, intitulée : « Des Cycles de torsion magnétique et de la torsion résiduelle du fer doux ». Note de M. Bouasse.

— Sur une analogie d'action entre les rayons lumineux et les lignes de force magnétique Note de M. Birkeland.

— Sur la prépondérance de l'action mécanique des courants de convection, dans les enregistrements de figures d'effluves sur plaques voilées soumises à l'action de pôles thermiques dans les bains révélateurs. Note de M. Guébhard.

— Sur une combinaison de l'anhydride phosphorique et de la benzine. Note de M. Giran.

L'auteur a pensé que l'anhydride phosphorique devait se combiner aux composés organiques pour produire des combinaisons analogues aux sulfoconjugués. Pour vérifier cette hypothèse, il a chauffé pendant 408 heures dans un tube scellé à 110-120° un mélange de 1 molécule d'anhydride phospho-

rique environ et de 3 molécules de benzène. Il a obtenu une poudre rouge brique très instable dont le sel de baryum est soluble dans l'eau. Ce corps répond à la formule $C^6H^2P^8O^{20}Ba^2$. L'acide résultant de l'union d'une molécule de benzène et de 4 molécules d'anhydride phosphorique, serait l'acide benzène tétradimétaphosphorique (?).

— Influence des rayons X sur le phénomène de l'osmose. Note de M. Bordier.

Dans les expériences entreprises pour étudier l'action des rayons X sur l'osmose, cette dernière a été ralentie chaque fois.

— Production de substance mucinoïde par les bactéries. Note de MM. Charrin et Desgrez.

M. Desgrez a reconnu que le bacille pyocyanique produisait dans les milieux de culture une substance mucinoïde qu'il a du moins caractérisée comme telle. Cette matière aurait une action toxique très accentuée.

— Sur l'amertume des vins. Note de MM. Bordas, Joulin et Rackowski.

Le bacille de l'amertume cultivé sur eau de levure concentrée se présente sous forme de bâtonnets de 1 μ de largeur sur 4 à 5 μ de longueur. Ce bacille rend amers les vins sur lesquels il a été ensemencé.

— Sur l'aptitude à germer des spores de la truffe et le rôle de l'arome. Note de M. de Gramont de Lesparre.

— Sur la ktypéïte, nouvelle forme de carbonate de calcium différente de la calcite et de l'aragonite. Note de M. Lacroix.

— Semoule et pâtes alimentaires. Note de M. Balland.

Voici les résultats donnés par les analyses de ces diverses denrées.

	Eau p. 100	Matière azotée p. 100	Matière grasse p. 100	Matière amylacée p. 100	Cellulose %	Cendres %
Macaroni (1895)	11,60	10,98	0,45	76,05	0.28	0,64
— (1896)	12,10	12,20	0,85	74,27	0,33	0,25
— (1897)	12,00	10,89	0,65	75,70	0,26	0,50
Nouilles (1897)	11,90	11,58	0,60	75,21	0,26	0,45
Vermicelle (1896)	10,90	11,74	0,50	75,74	0,38	0,74
— (1897)	10,00	12,51	0,80	75,51	0,28	0.90
Pâtes d'Italie (1897)	12,20	12,12	0.85	74,61	0,18	0,54
— (1897)	12,40	12,51	0,80	75,23	0,30	0,76
Semoule (1895)	9,20	13,50	0,85	75.45	0,50	0,50
— (1896)	9,20	10,42	0,55	78,63	0,45	0,75
— (1896)	10,50	12,74	1,00	74,61	0,50	0,65
— (1897)	10,50	11,96	0,60	75,79	0,50	0,65
Semoule de riz (1898)	10,80	7,94	0,30	80,96	0,40	0,20
Tapioca exotique (1897)	12,80	0,00	0,20	86,88	0,08	0,04
— indigène (1897)	16,00	0,45	0,15	82,95	0,00	0,45

— M. Zurcher adresse une note sur les apparences développées au moment de la dissolution de l'aniline dans l'eau.

— M. Pirault adresse une note relative à la Pisciculture.

— M. Nabias adresse une note sur l'unité de la matière.

Séance du 28 février. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxydes de carbone et azote. Systèmes gazeux. Note de M. Berthelot.

1° L'oxyde de carbone et l'acide carbonique, en réagissant sur un excès d'hydrogène, se condensent sous l'influence de l'effluve électrique en hydrates de carbone.

2° Dans la réaction des oxydes de carbone et de l'hydrogène sous l'influence de l'effluve, si l'hydrogène fait en partie défaut, on obtient des composés condensés plus oxydés.

3° Si l'on ajoute de l'azote aux mélanges d'hydrogène avec les oxydes de carbone, ces oxydes n'étant pas en excès, on obtient des composés très riches en azote qui correspondraient à des polymères de CAzH et à leurs hydrates, plus spécialement aux corps de la série urique ou xanthique. Si les oxydes sont en excès, les composés obtenus se rattachent aux mêmes séries.

4° Dans les cas où il y a formation d'eau libre au cours des réactions, ce qui arrive particulièrement en partant de l'acide carbonique, on voit apparaître de l'azotite d'ammoniaque.

— Actions chimiques de l'effluve électrique. Alcools et dérivés éthérés, en présence de l'azote. Note de M. Berthelot.

Sous l'influence de l'effluve. 1° Tous les alcools étudiés fixent de l'azote, en formant des composés condensés de nature amidée et spécialement alcaline (amidines et corps congénères).

2° Cette fixation d'azote est accompagnée, dans le cas des alcools de la série grasse $C^nH^{2n+2}O$, par une perte d'hydrogène s'élevant à deux atomes pour les alcools éthylique et propylique ; à un seul atome pour l'alcool méthylique, qui fait exception.

3° Cette perte d'hydrogène doit être rapprochée de celle qu'éprouvent certains carbures saturés soit libres, soit en présence de l'azote ; au contraire, l'alcool allylique, type des alcols $C^nH^{2n}O$, ne perd pour ainsi dire pas d'hydrogène, tandis que ses éléments s'unissent à l'azote.

4° Les phénols fixent l'azote sous l'influence de l'effluve.

5° Les phénols ne perdent pas d'hydrogène d'une manière sensible pendant le cours de cette fixation, pas plus que les carbures benzéniques dont ils dérivent.

6° Une molécule des alcools de la série grasse fixe 1 atome d'azote pour 2 atomes d'hydrogène éliminés ; pour l'alcool méthylique, 1 atome d'azote est fixé pour 2 molécules d'alcool ; pour l'alcool allylique, il faut 3 molécules d'alcool pour fixer un atome d'azote.

7° La fixation de l'azote est dans le même rapport pour les composés isomères, c'est du moins ce qui a lieu pour les alcools propylique et isopropylique. Pour les phénols diatomiques, il se produit des diversités considérables.

8° Il existe évidemment une relation entre la perte d'hydrogène éprouvée par les carbures et les alcools saturés sous l'influence de l'effluve et la fixation de l'azote par ces composés. Il semble que les composés formés soient cycliques et se rapprochent des séries pyridique et quinoléique.

— Les fonctions fuchsiennes et l'équation $\Delta u = e^u$. Note de M. Poincaré.

— Sur un cas particulier du mouvement des liquides. Note de M. Fontaneau.

— M. O. Jénin adresse un mémoire relatif à l'emploi de l'hydrogène pour le gonflement des ballons.

— M. Chantron adresse un complément à sa théorie de l'aviation.

— M. Ray adresse, de Calcutta, un Mémoire sur l'histoire de l'Alchimie indienne.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure de M. Jules Michel intitulée : « Le centenaire du mètre. Les précurseurs du système métrique et les mesures internationales ».

— Sur la transformation d'Euler et la détermination des points singuliers d'une fonction définie par son développement de Taylor. Note de M. E. Lindelof.

— Sur une extension de la méthode de quadrature de Gauss. Note de M. Bourget.

— Sur des lunettes autocollimatrices à longue portée et un vérificateur optique des lignes et surfaces de machines. Note de M. Deve.

— Les lignes de force et les surfaces équipotentielles dans la nature. Note de M. Stanoievitch.

— Sur les propriétés et la cristallisation du sulfure de baryum anhydre. Note de M. Mourlot.

On peut obtenir au four électrique du sulfure de baryum cristallisé. Ce sulfure ne diffère du sulfure amorphe qu'en ce qu'il est moins altérable à l'air.

— Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux. Note de M. Fink.

En faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur du chlorure palladeux chauffé à 265° dans un tube de Bohème, il se forme un mélange de plusieurs produits. L'un, jaune, très soluble dans le tétrachlorure de carbone, cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 132°. Chauffé vers 263° ce corps perd de l'oxyde de carbone et donne un corps $COPdCl^2$ fusible à 197°. Un second corps, en aiguilles blanches moins solubles dans le tétrachlorure de carbone, répond à la formule $C^2O^2PdCl^2$ et fond à 142°. En conséquence, l'oxyde de carbone en réagissant sur le chlorure palladeux donne :

Un corps rouge jaune. . . .	$COPdCl^2$. . . .	Chloropalladite de carbonyle
— blanc	$C^2O^2PdCl^2$ . . .	— de dicarbonyle
— jaune	$C^2O^3Pd^2Cl^4$ . . .	— de sesquicarbonyle.

— Sur l'hydrocinnamide. Note de M. Delépine.

L'hydrocinnamide cristallise avec 1/2 H^2O et possède toutes les propriétés fondamentales des glyoxalidines. Le corps $C^{54}H^{51}Az^6$ n'existe pas. Le nom de cinnamine lui conviendrait plutôt.

— Sur une oxyptomaine. Note de M. Œchsner de Coninck.

La base $C^8H^{11}Az$ qui est une ptomaine indiquée par M. Œchsner, laissée en contact avec de l'eau oxygénée étendue à l'abri de la lumière, donne une oxyptomaïne $C^8H^{11}AzO$ fusible vers 260°. Son chloroplatinate fond à 210°. Réduite par le zinc, elle régénère la collidine qui lui a donné naissance.

— Action de la fleur de vin sur la sorbite. Note de M. Bertrand.

Contrairement aux assertions de M. Matrot, l'auteur prétend que la fleur de vin pure (mycoderma vini) ne transforme pas la sorbite en sorbose. Les résultats auxquels est arrivé M. Matrot proviennent sans doute des conditions particulières dans lesquelles il s'est placé, mais ne paraissent pas dus aux mycodermes récoltés sur du jus de sorbe ou sur du vin.

— Sur la préparation des vins blancs à l'aide des raisins rouges. Note de M. Martinaud.

1° Extraire des raisins la plus grande quantité de moût possible. 2° Arrêter la fermentation du moût (par le froid). 3° Aérer le moût jusqu'à décoloration. 4° Séparer par décantation ou filtration le moût des parties solides. 5° Faire fermenter le moût.

— De l'influence des intermittences de repos et de travail sur la puissance moyenne du muscle. Note de MM. Broca et Richet.

— Évolution et structure des éléments conjonctifs chez la Paludine. Note de M. J. Chatin.

— La dissociation de l'œuf en un grand nombre d'individus distincts et le cycle évolutif chez l'*Encyrtus fuscicollis* (Hyménoptère). Note de M. Marchal.

— Sur les anomalies optiques et le polymorphisme. Note de M. Wallerant.

— Contribution à la géologie du bas Sénégal. Note de M. Stanislas Meunier.

— M. Zenger adresse un relevé des dépressions barométriques du mois de décembre 1897 comparées aux perturbations solaires et au passage des essaims périodiques des étoiles filantes.

Séance du 7 mars. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. — Les aldéhydes et l'azote. Note de M. Berthelot.

Tous les aldéhydes, quels qu'ils soient, fixent de l'azote : il en est de même de leurs dérivés. Les corps qui prennent naissance sont des produits de condensation qui se rapprochent des glycosines, glyoxalines et polyamines peu hydrogénées.

— Action chimique de l'effluve. — Acides organiques et azote. Note de M. Berthelot.

Les acides organiques, en général, fixent de l'azote, de même que les alcools, les aldéhydes et les carbures d'hydrogène. Les pertes d'hydrogène sont nulles, ou relativement très petites, la présence de

l'oxygène tendant à maintenir ces éléments fixés soit dans la molécule, soit à l'état d'eau. Une molécule d'acide a fixé un atome et demi environ d'azote dans le cas des acides acétique et propionique ; la limite relative aux acides à molécules plus élevées n'a pas été déterminée. En général, l'oxygène reste, en totalité, fixé dans les composés solides ou liquides.

— Observations relatives à l'action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides. Note de M. Berthelot.

L'effluve agit sur les liquides organiques comme sur les gaz, en produisant des polymérisations et des séparations d'hydrogène. Mais l'action est bien plus lente et plus pénible, en raison du défaut de conductibilité générale et de mobilité particulière des liquides mis en présence.

— Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins. Note de M. Ditte.

En général, le sulfate de potasse ne précipite pas totalement le chlorure de calcium, et le sulfate de chaux peut décomposer le chlorure do potassium en faisant du chlorure calcique et du sulfate alcalin. Lors donc qu'on introduit du sulfate de chaux dans une solution de chlorure de potassium, celui-ci est décomposé en partie et un équilibre s'établit, dans lequel la concentration du chlorure alcalin et la formation du sulfate double de potasse et de chaux qui, entre certaines limites, peut se dissoudre jouent un rôle considérable. Si le sulfate de chaux est en excès, l'action s'arrêtera et la liqueur n'acquerra une composition définitive que lorsque l'équilibre correspondant à la température de l'expérience se sera établi entre les divers composés que renferme la liqueur. Des faits analogues se produisent avec d'autres sels que le chlorure de potassium, tels que par exemple le bromure de potassium, l'iodure de la même base et l'iodure d'ammonium (Que devient le principe du travail maximum dont M. Ditte est un des grands champions ?

— Du nombre et de la symétrie des faisceaux libéroligneux du pétiole dans la mesure de la perfection des espèces végétales. Note de M. A. Chalem.

— Sur les résultats donnés par un sismographe avertisseur (Kilian et Paulin), installé à Grenoble. Note de Michel Lévy.

— Sur le pouvoir absorbant du noir de fumée pour la chaleur rayonnante. Note de MM. Crova et Compan.

— Rapport sur un mémoire de M. Gonnessiat, intitulé : « Recherches sur la loi des variations de latitude. Note de M. Radau.

— Sur l'histoire céleste du XVIIe siècle de Pingré. Note de M. Bigourdan.

— M. le président présente à l'Académie une note imprimée du P. Krüger « sur l'ellipsoïde de Jacobi ».

— Sur la détermination du groupe de rationalité des équations différentielles linéaires du quatrième ordre. Note de M. Marotte.

— Sur les congruences conjuguées aux réseaux C. Note de M. Guichard.

— Sur les invariants des équations linéaires aux dérivées partielles à deux variables indépendantes. Note de M. Le Roux.

— Sur un prblème de Riemann. Note de M. Schlesinger.

— Sur certaines intégrales premières des équations de la dynamique à deux variables ; application à un cas particulier du problème des trois corps. Note de MM. Perchot et Ebert.

— Recherches de précision sur la dispersion infra-rouge du quartz. Note de M. Carvallo.

— Influence du fer doux sur le carré moyen de la différence de potentiel aux extrémités d'une bobine parcourue par un courant de haute fréquence. Note de M. Pellat.

— Sur la température des lampes à incandescence. Note de M. Janet.

— Quelques propriétés des cathodes placées dans un champ magnétique puissant. Note de M. André Broca.

Recherches sur les aciers au nickel. Variations de volume des alliages irréversibles. Note de M. Guillaume.

M. Hopkinson a noté l'augmentation du volume des aciers-nickel irréversibles dans leur transformation par le froid. D'après la présente note, ces aciers peuvent posséder entre des limites de températures étendues une infinité d'équilibres, qu'ils conservent presque sans modification tant que l'alliage ne coupe pas, aux températures élevées ou basses, deux courbes de transformation le long desquelles toutes ses propriétés changent graduellement et simultanément. Ils possèdent, de plus, des équilibres instables qui peuvent être rompus brusquement, et auxquels une transformation presque instantanée met un terme. Au cours de ce phénomène, on voit souvent une barre de 1 mètre de longueur s'allonger en quelques secondes de près de 1 millimètre.

— Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel. Note de M. Dumont.

A égale distance du point de perte totale du magnétisme, tous les alliages réversibles ont même perméabilité magnétique. La perméabilité, pour les alliages contenant 27 à 44 % de nickel, augmente avec la teneur en nickel.

— Préparation du glucinium par électrolyse. Note de M. Lebeau.

On peut préparer facilement le glucinium par électrolyse en décomposant par un courant de 6 à 7 ampères environ et 30 à 35 volts le fluorure double de glucinium et de sodium dans un creuset en nickel servant de pôle négatif, tandis que l'électrode positive est constituée par une lame de charbon. On a pu préparer des alliages de glucinium en opérant dans un creuset de charbon.

— Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces. Note de M. Nicloux.

Le dosage est basé sur ce fait que l'oxyde de carbone est oxydé par l'acide iodique anhydre à la température de 150° C. en donnant de l'acide carbonique ; l'iode est mis en liberté en quantité correspondante. On dose ce dernier. Cette méthode permet de doser, avec une précision relativement grande, l'oxyde de carbone contenu dans l'air dans des proportions variant de 1/1000 à 1/50000.

— Sur la dissociation des carbures de baryum et de manganèse. Note de MM. Gin et Leleux.

En somme, les carbures de baryum et de manganèse se dissocient à la haute température du four électrique ; ils ne peuvent être volatilisés sans dissociation. Leur température de dissociation est inférieure à celle de la volatilisation du carbone.

— Recherches sur l'explosion des mélanges grisouteux par les courants électriques. Note de MM. Couriot et Meunier.

1° L'électricité ne provoque, au sein d'un mélange tonnant de grisou, qu'un seul phénomène apparent, celui de l'explosion ; 2° les fils portés à l'incandescence par un courant électrique sont impuissants à déterminer l'explosion des mélanges, même les plus explosifs ; 3° la combustion est complète tant que la proportion de méthane ne tombe pas au-dessous de 5,5 $^0/_0$; 4° la teneur de 12 $^0/_0$ est la limite supérieure d'explosivité.

— Sur la préparation et l'éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. Note de M. Blaise.

Les recherches de l'auteur montrent :

1° Que, même dans le cas de l'acide succinique, les deux carboxyles ne sont pas éthérifiés simultanément : il semble que les deux fonctions acides augmentent mutuellement leur propre acidité, et que, lorsque l'une d'elles est neutralisée par éthérification, l'autre devienne moins facilement éthérifiable ;

2° que lorsque la molécule est dissymétrique, les deux fonctions acides ont une valeur très différente, le carboxyle tertiaire s'éthérifiant beaucoup plus difficilement que le carboxyle primaire ;

3° qu'on peut, en suivant cette méthode, déterminer facilement si la molécule d'un acide succinique substitué est symétrique ou dissymétrique ; dans le premier cas, le rapport de l'éther acide à l'éther neutre est inférieur à l'unité ; il lui est très supérieur dans le second ;

4° qu'il n'y a pas de rapport constant entre les poids de l'éther acide et de l'éther neutre formés aux divers moments de la réaction ; les courbes représentatives des vitesses d'éthérification de ces deux fonctions ne sont donc pas semblables et atteignent leur maximum en des temps différents.

— Sur les isobornéols de synthèse ; leur identité avec les alcools fénoïliques. Note de MM. Bouchardat et Lafont.

L'isobornéol, ou alcool fénoïlique dextrogyre, a été préparé synthétiquement par l'union de divers acides au térébenthène gauche, et séparé après de laborieuses distillations des huiles ayant fourni le bornéol droit. L'alcool fénoïlique cristallise des portions distillant de 197° à 201°.

L'isobornéol ou alcool fénoïlique, purifié par des cristallisations dans l'hydrure d'amylène, fond à 42°, bout à 201° sous la pression normale, sa densité à + 40° (liquide) est de 0,935, son pouvoir rotatoire en solution alcoolique au dixième est $(\alpha)_D$ + 10° = 20'. Ce pouvoir varie avec le mode d'obtention. Il forme des éthers avec les anhydrides. Son éther acétique bout à 125-127° sous une pression de 5 centimètres de mercure. Sa densité à 0° est 0,9817. Son pouvoir rotatoire est + 56°39 observé sans dissolvant. L'éther benzoïque bout à 183°-188°. D = 1,129 à 0°. α_D = 10°32'. Avec le pentachlorure de phosphore on obtient, à froid, un monochlorhydrate liquide même à — 60° distillant à 105°-110° sous 3 centimètres de pression. Avec la potasse alcoolique ou la toluidine, il donne un carbure camphénique bouillant à 159°.

Oxydé par l'acide azotique, l'alcool fénoïlique donne un produit représenté par la formule $C^{20}H^{16}O^2$ liquide, D = 0,963 à 0° sous 5 centimètres de pression, α_D = — 26°48'. Vers — 10°, il se prend en masse et commence à fondre vers cette température, mais la fusion n'est totale qu'à + 4°. Ce produit est un mélange de fenchone gauche fusible à + 8°,5 et de fenchone inactive fusible à — 18°. On les sépare en mettant à profit la différence des points de fusion.

La fenchone lévogyre obtenue en recueillant les cristaux existant entre + 3 et + 7°C. bout à 193°. D = 0,961 — 0,963. à 0°C. α_D = — 64° environ. La fenchone du fenouil lui est identique, mais son pouvoir rotatoire est inverse.

La partie restée liquide bout à 193°. D = 0,961 à 0°. Elle fond entre — 18° et — 16° et dévie très peu à gauche. Toutes les autres propriétés de ce corps coïncident avec celles de la fenchone gauche ou droite. C'est une fenchone inactive. L'oxime de la fenchone lévogyre fond à + 161-163°C. Peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, donne des cristaux clinorhombiques α_D = — 52°20, en solution alcoolique au 1/30.

L'isobornéol droit de synthèse est un mélange d'alcool fénoïlique droit et d'alcool fénoïlique inactif, ce dernier étant dans la proportion de 1/2 environ.

— Sur la décompostion partielle du chloroforme dans l'organisme. Note de MM. Desgrez et Nicloux.

Les auteurs maintiennent que le chloroforme produit de l'oxyde de carbone dans l'organisme.

— Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène. Note de M. Lepierre.

— Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents. Note de M. G. Bertrand.

Le glycol, la xylite et la dulcite sont impropres au développement de la bactérie du sorbose. La glycérine, la sorbite et la mannite donnent, au contraire, des sucres réducteurs différents de l'alcool générateur par H^2 en moins. L'arabite, la volémite et la perséite se comportent de la même façon.

— Influence du milieu et des variations chez les protozoaires. Note de M. Kumtler.

— Les larves des spongiaires et l'homologation des feuillets. Note de Yves Delage.

— Sur un type nouveau de Copépode gallicole. Note de M. J. Bonnier.

— Sur une graminée du Soudan. Note de M. Dybowsky.

Cette graminée est la *Digitaria longiflora* de Posoon, appelée aussi Paspalum Longiflorum Retz. Les indigènes la dénomment *foundounié* et ils la recherchent beaucoup. Sa composition se rapproche de celle du riz.

— Une station préhistorique au mont d'Huberville, près Valognes. Note de M. Le Nordez.

M. Miffre adresse une nouvelle note, intitulée : « Nouveau système astronomique ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 février 1898.

M. le Secrétaire donne connaissance du pli cacheté n° 814, déposé le 23 mars 1895, par M. Juste Kœchlin, à Moscou, ouvert sur sa demande le 26 janvier 1898, et d'une lettre de M. Joseph Lauger, de Pabianice, près Lodz, contenant la copie d'un pli cacheté, déposé le 9 septembre 1894 à la Société industrielle de Rouen et ouvert en janvier 1898. Ces deux plis traitent de l'emploi du tannin comme réserve blanche ou multicolore sous rouge de paranitraniline. L'ouverture en a été demandée par les auteurs à la suite de la communication de M. Romann sur ce sujet (séance du 8 décembre 1897). — Le comité prie M. Romann d'en examiner le contenu et de présenter, dans la prochaine séance, ses observations. Il est décidé que ces plis paraîtront ensuite *in extenso* au procès-verbal.

Le pli n° 947, déposé le 4 janvier 1897 par M. Jules Brandt, à Cosmanos, ouvert sur sa demande le 26 janvier 1898, contient une note accompagnée d'échantillons sur le jaune d'alizarine FS (Durand et Huguenin). Ce colorant, obtenu par copulation de la fuchsine diazotée avec l'acide salicylique, teint directement la laine et la soie en jaune vif et se fixe sur coton, mordancé en chrome, en jaune laiton. L'impression sur coton du jaune FS ne donne pas de résultat favorable, mais la façon dont se comporte ce colorant vis-à-vis de certains agents réducteurs, comme le sel d'étain, ou de certains oxydants alcalins, présente son principal intérêt. Vu sa nature, le colorant doit se réduire par le sel d'étain et même se scinder en donnant son composé colorant, la fuchsine, à côté d'acide aminosalicylique incolore; c'est, en effet, ce qui a lieu. L'auteur, en appliquant cette réaction sur tissus, a réussi à obtenir des conversions de jaune foncé en puce, et violet rose pour nuances plus claires.

De ce fait découle une série d'applications intéressantes. On imprime, par exemple, sur tissu mordancé en chrome faible des dessins à deux couleurs, blanc et noir, et par dessus un fondu en acétate de chrome épaissi, passe en vapeur, dégomme en craie et teint en jaune d'alizarine FS ; puis on recouvre le tout d'un soubassement conversion au sel d'étain, à raison de 100 grammes par litre d'épaississant, passe trois minutes en vapeur, puis par un bain de craie pour neutraliser le sel d'étain ; on obtient ainsi un dessin noir et blanc, enlevage sur fond jaune laiton, avec un puce conversion au sel d'étain, et en violet sur le fond jaune clair.

Le jaune FS peut être relié à d'autres matières colorantes; la conversion au sel d'étain donne alors une série de nouvelles teintes.

L'enlevage oxydant au prussiate rouge, chlorate et citrate alcalin, n'attaque pas le jaune FS fixé par teinture sur mordant de chrome. En imprimant cet agent d'oxydation sur un vert obtenu par teinture d'un mélange de jaune FS et de bleu célestine, on obtient, après vaporisage, par destruction du bleu célestine, un enlevage jaune sur vert.

L'action du sel d'étain, combinée avec celle de l'oxydant, donne une fabrication curieuse. Exemple : On imprime une fleur détachée en demi réserve sur tissu foulardé en mordant de chrome, passe en vapeur, dégomme et teint en un mélange de jaune FS et phénocyanine R ; puis on imprime à deux couleurs une conversion puce au sel d'étain à raison de 50 grammes par litre et un enlevage oxydant au prussiate et chlorate, vaporise une heure, lave, savonne au besoin, et sèche. L'enlevage oxydant peut aussi être employé comme réserve sous la conversion au sel d'étain.

Le comité demande l'impression de cet intéressant travail, et prie l'auteur d'y joindre des échantillons pour le Bulletin.

Sous la devise : *Where there is a will, there is a way*, un travail est présenté pour concourir au prix n° 50. L'auteur préconise l'emploi de fournisseurs en caoutchouc. A cet effet, on recouvre les rouleaux en bois d'une plaque de caoutchouc mou, muni de profondes rayures ou perforées longitudinalement au rouleau en bois de canaux d'air, pour en augmenter la malléabilité.

Sous la même devise, l'auteur désire concourir au prix n° 53, en proposant l'emploi de rouleaux d'impression en caoutchouc durci. Ces rouleaux sont obtenus au moyen de plaques en caoutchouc dans lesquelles, par forte pression, on imprime un dessin gravé préalablement sur métal. On entoure les rouleaux d'impression de ces plaques préparées, soude les coutures et passe ensuite à l'autoclave de vulcanisation, dans lequel on peut atteindre tous les degrés de dureté désirés. — Le comité renvoie l'examen de cette proposition à M. Romann.

M. Jules Garçon, dans une lettre adressée à M. Scheurer, émet l'idée d'une publication en résumé de tous les brevets français, allemands et anglais concernant le blanchiment, la teinture, l'impression et les apprêts, et demande au comité son avis sur ce travail projeté. Il est décidé de remettre les conclusions de cette question à la prochaine séance.

La commission chargée de l'examen du travail de M. Berthoud, sur la gravure des rouleaux d'impression, a constaté que ce mémoire répresente l'état de la gravure en 1865, et ne mentionne aucune des innovations apportées depuis cette époque dans cette industrie. — L'impression de ce travail au Bulletin ne peut avoir lieu qu'après sa mise au courant. D'accord avec l'auteur, M. Keller-Dorian veut bien compléter cet ouvrage ; le comité lui en exprime ses remerciements.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 677 **MAI** **Année 1898**

NOTIONS ACTUELLES SUR L'ÉLECTROLYSE ET L'ÉLECTROSYNTHÈSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Par M. **Walther Löb** (1).

Alors que l'électrolyse des composés inorganiques occupe déjà dans la science pure et dans l'industrie une place considérable, il semble que les applications du courant électrique à la production ou à la décomposition des substances organiques soient restées jusqu'ici fort peu nombreuses. La cause doit en être recherchée dans les phénomènes secondaires qui accompagnent presque toujours l'électrolyse des composés organiques, et qui compliquent singulièrement l'étude des conditions à réaliser dans la pratique pour atteindre des résultats satisfaisants.

En outre, dans toutes les questions qui touchent à l'électrolyse des composés inorganiques, on peut dire que chaque nouvelle découverte est la conclusion logique et naturelle d'une découverte antérieure. Les faits se suivent et s'enchaînent avec cette régularité et cette harmonie qui permettent l'induction ou la déduction de nouveaux faits propres à être utilisés eux-mêmes comme points de départ d'autres recherches. Il n'en va plus de même dans l'étude des composés organiques. Les difficultés inhérentes à l'électrolyse de ces substances ont fait que, jusqu'ici, les recherches ont été dirigées dans des sens très différents, sans méthode fixe ni règle déterminée. On a travaillé un peu au hasard des circonstances, sur des corps particuliers dont l'importance pratique est parfois nulle, alors que d'autres, d'un intérêt direct pour l'industrie chimique, ont été complètement oubliés.

Il semble cependant que l'étude électrochimique des composés organiques soit sur le point d'entrer dans une phase nouvelle, où l'ordre et la méthode succéderont avantageusement à l'empirisme qui caractérisait les premiers travaux de ce genre Aussi, ai-je cru utile de présenter ici un tableau d'ensemble où sont resumées les notions actuelles concernant l'électrolyse et l'électrosynthèse des composés organiques. Il ne faut voir, dans cette nomenclature un peu sèche, qu'une sorte de bibliographie amplifiée, plutôt destinée à orienter qu'à instruire. Son utilité, à une époque où l'industrie électrochimique reçoit des développements considérables, m'a cependant paru suffisante pour en justifier la publication.

I. — Électrolyse et électrosynthèse des corps de la série grasse

a) Combinaisons hydroxylées. — Parmi les alcools de cette classe, l'alcool éthylique et l'alcool méthylique ont seuls fait l'objet de recherches intéressantes. Ils se comportent d'ailleurs d'une façon analogue sous l'action du courant électrique. Les transformations que l'on provoque par l'emploi d'électrodes en platine, avec ou sans cloisons poreuses, sont presque toujours caractérisées par une oxydation du produit.

Ces deux alcools, à l'état pur, sont mauvais conducteurs de l'électricité. Leur électrolyse exige donc un courant de grande intensité. On favorise l'électrolyse par addition de carbonate de potasse ou d'eau acidulée ; mais alors les résultats changent naturellement.

Le mode d'action des produits de décomposition primaire (hydrogène et oxygène, dans le cas le plus simple d'une solution aqueuse) dépend exclusivement de la constitution de l'électrolyte. Il est donc évident que, dans l'électrolyse des combinaisons hydroxylées de la série grasse ou des produits d'oxydation inférieure de cette série, on n'obtiendra que des produits d'oxydation su-

(1) *Zeitschrift fur Elektrochemie*, II, p. 293.

périeure. Et en fait, on constate toujours que l'hydrogène se dégage au pôle négatif, tandis que l'oxygène est presque totalement absorbé.

Les premières recherches sur la décomposition électrolytique des alcools ont été faites en soumettant la vapeur alcoolique à l'action de l'étincelle d'une bobine d'induction. En opérant de cette façon avec l'alcool méthylique, M. Quet (1) et Perrot (2) ont obtenu, outre une petite quantité de charbon, une substance détonant sous l'action de la chaleur et dont la nature chimique n'a pu être bien définie. Perrot a constaté que la décomposition de l'alcool méthylique s'effectue sans formation d'eau, et il n'a pu observer davantage la formation d'acide carbonique.

Les recherches au moyen du courant galvanique ont donné des résultats beaucoup plus positifs. Les études les plus intéressantes sont celles de Renard (3), d'Almeida et Dehérain (4), Jaillard (5) et Habermann (6). Les résultats de ces études montrent que les produits d'oxydation fournis par l'électrolyse de l'alcool méthylique sont les suivants :

1. En solution aqueuse sulfurique : formiate de méthyle, méthylal, acétate de méthyle, acide acétique et acide méthylsulfurique, avec un peu d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Pas de formaldéhyde.

D'après Renard, la formation d'acide acétique s'expliquerait par la réaction mutuelle de l'alcool et de l'oxyde de carbone :

$$CH^3OH + CO = CH^3COOH$$

D'après John (7) la formation d'acide acétique serait due à la présence d'une petite quantité d'alcool éthylique.

2. En solution aqueuse additionnée d'acétate de potasse (Habermann) : acide carbonique, oxyde de carbone, méthane et méthylcarbonate de potasse.

3. En l'absence de tout solvant ou bien en présence d'une petite quantité d'alcali caustique : hydrogène, oxygène, oxyde de carbone et acide carbonique (en partie à l'état de carbonate alcalin).

L'électrolyse de l'alcool éthylique a été étudiée par les mêmes auteurs, ainsi que par Schönbein (8) et Becquerel (9). Il résulte de leurs travaux que les produits de décomposition sont les suivants :

1. En solution sulfurique : aldéhyde, acide acétique, formiate d'éthyle, monoéthylate d'éthylidène (Renard) et acide éthylsulfurique.

2. En solution nitrique, d'après d'Almeida et Dehérain, les produits d'oxydation seraient les mêmes que ci-dessus ; mais, en outre, il se formerait au pôle négatif des dérivés carbonés de l'ammoniaque.

3. En solution chlorhydrique, il se forme également de l'acide chloracétique.

Par électrolyse de l'alcool éthylique en solution alcaline, Habermann a obtenu, outre l'acide carbonique, une résine à fonction aldéhydique dont il a extrait un corps mal défini à odeur de cannelle. En solution aqueuse, avec addition d'acétate de potasse, l'alcool éthylique se décompose en éthane, éthylcarbonate de potasse, acide carbonique et éther acétique. Toujours en présence d'acétate de potasse, Habermann a obtenu les homologues de ces corps en opérant sur l'alcool propylique et l'alcool butylique.

Nous n'avons que peu de renseignements sur la marche de l'électrolyse et sur la nature des produits obtenus lorsqu'on fait varier l'intensité ou la force électromotrice.

Parmi les alcools secondaires, le glycol seul a fait l'objet de quelques recherches. En solution sulfurique, on obtient comme produits principaux : de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Mais, d'après Renard (10), il se forme, en outre, du trioxyméthylène, de l'acide glycolique, de l'acide formique et une substance isomère du glucose.

Renard (11) a également étudié l'électrolyse de la glycérine. En solution sulfurique diluée, on obtient encore de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ; mais, en outre, il se forme de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'aldéhyde glycérique et un corps dont le dérivé barytique a pour formule $(C^3H^5O^4)^2Ba$. En poursuivant l'électrolyse de l'aldéhyde glycérique, Renard a obtenu les produits ordinaires d'oxydation, et un corps se rapprochant du glucose, comme dans le cas du glycol.

Bartholi et Papasogli (12) ont repris les expériences de Renard et sont arrivés aux conclusions suivantes :

Avec une anode de charbon et une cathode de platine, on obtient du trioxyméthylène, de l'acide formique, de l'acide glycérique, une substance analogue au sucre de canne et une résine.

En faisant usage d'électrodes en graphite platiné, les produits obtenus sont les mêmes ; mais la proportion d'acide formique est plus élevée.

---

(1) *Comp. rend.*, LVI, 903. — (2) *Comp. rend.*, LVI, 180. — (3) *Comp. rend.*, LXXX, 105, 236. — (4) *Comp. rend.*, LI, 214. — (5) *Comp. rend.*, LVIII, 203. — (6) *Monatsh.*, VII, 259. — (7) *Iahr. Grundriss d. Elektrochemie*, 1894, p. 291. — (8) Tommasi. — *Traité d'électrochimie*, 1889, p. 726. — (9) *Comp. rend.*, LXXXI, 1002 ; Tommasi. — *Traité d'électrochimie*, 1889, p. 726 — (10) Tommasi. — *Loc. cit.*, p. 730. — (11) *Comp. rend.*, LXXXI, 188 ; LXXXII, 562. — (12) *Gazz. chim.*, XIII, 287.

Tommasi [1] a soumis à l'électrolyse une solution sulfurique d'hydrate de chloral et constaté la formation d'acide chlorhydrique. En opérant avec un diaphragme, il a obtenu du chlore à la cathode et de l'acétaldéhyde à l'anode.

Avec les alcools hexavalents et les sucres, les résultats de l'électrolyse sont analogues à ceux observés pour la glycérine. Une partie de l'électrolyte est oxydé intégralement à l'état d'acide carbonique, d'oxyde de carbone ou d'acide formique ; l'autre partie donne des produits d'oxydation inférieure qui dépendent de la nature et de la constitution des alcools ou des sucres considérés.

D'après Renard [2], la mannite fournit, par électrolyse, de l'acide formique, du trioxyméthylène, de l'acide oxalique, un sucre isomère du glucose et un acide $C^6H^8O^8$ que Renard considère comme l'aldéhyde de l'acide saccharique. D'après le même auteur, le glucose fournit, dans les mêmes conditions, de l'acide formique, du trioxyméthylène et de l'acide saccharique.

Brester [3] a étudié l'électrolyse du sucre de canne. Outre la formation d'une petite quantité d'acide carbonique, on observe que la solution devient acide et acquiert des propriétés réductrices.

L'électrolyse de la dextrine et de la gomme arabique n'a donné aucun résultat intéressant.

En résumé, le caractère général que présente l'électrolyse des alcools aussi bien que des aldéhydes est une oxydation graduelle. L'oxygène électrolytique brûle peu à peu la substance jusqu'au produit d'oxydation finale : l'acide carbonique. Dans cette suite de réactions, il se forme des produits d'oxydation intermédiaire dont la proportion dépend de la durée de l'électrolyse. Les résultats varient encore, suivant que le produit d'oxydation est soluble ou insoluble, suivant qu'il est électrolyte ou non, et de ces conditions dépend aussi la possibilité de l'isoler. Si le premier produit d'oxydation formé est conducteur, il y a des chances pour qu'il soit oxydé à nouveau ; s'il est insoluble, il échappe à l'action ultérieure du courant.

D'autre part, pour se rendre un compte exact de la décomposition que subissent les substances organiques sous l'action du courant, il faudrait, comme l'ont indiqué Miller et Hofer [4], faire couler lentement le liquide à la surface des électrodes, et analyser le produit aux différentes phases de l'opération. Des recherches de ce genre sont encore à faire.

Prenons, par exemple, le cas de la mannite, qui, par décomposition électrolytique, fournit de l'acide formique, de l'acide oxalique, un sucre et un acide de formule $C^6H^8O^8$. Le processus des transformations pourrait être le suivant :

$$C^6H^{14}O^6 \longrightarrow C^6H^{12}O^6 \longrightarrow C^3H^6O^3 \longrightarrow C^6H^8O^8 \longrightarrow CH^2O^2 \longrightarrow C^2H^2O^4 \longrightarrow CO \longrightarrow CO^2$$

Lequel de ces corps intermédiaires observera-t-on, et dans quelles conditions sera-t il observé ? C'est ce que nous ne suurions dire dans l'état actuel des recherches expérimentales.

En outre, les acides et les sels organiques étant mauvais conducteurs de l'électricité, il faut, pour en déterminer la décomposition, introduire un facteur étranger, qui est généralement un acide minéral. Les conditions de l'électrolyse changent donc du tout au tout, puisque les phénomènes d'oxydation se compliquent forcément de phénomènes de substitution.

b) Kétones. — Parmi les kétones de la série grasse, l'acétone est la seule qui ait fait l'objet de quelques recherches. D'après Mulder [5], Riche [6] et Friedel [7], l'électrolyse de ce corps en solution sulfurique fournit de l'acide carbonique, de l acide acétique et de l'acide formique. En solution chlorhydrique, on a pu isoler la mono et la dichloracétone ; en solution bromhydrique, on a obtenu la monobromacétone.

Wilde [8] a étudié l'action de l'étincelle électrique sur la vapeur d'acétone dans un tube de Toricelli. Dans le mélange gazeux final, l'auteur a reconnu la présence d'acétylène ; la paroi du tube était recouverte d'un enduit de carbone.

c) Acides. — Beaucoup plus nombreuses sont les recherches relatives à la décomposition électrolytique des acides de la série grasse. Soit purs, soit à l'état de sels, ces corps sont bons conducteurs de l'électricité. On conçoit donc que les recherches aient été beaucoup plus faciles que dans les exemples précédents, et qu'elles aient pu fournir quelques résultats positifs que je vais exposer.

A la base de tous ces travaux il faut citer ceux de Kolbe [9] qui a indiqué le moyen de préparer les hydrocarbures par l'électrolyse des acides organiques. Il faut également citer les recherches de Kékulé [10], Brown et Walker [11], Mulliker [12] et Weems [13], qui constituent autant de contributions intéressantes à l'étude de l'électrosynthèse.

Laissant de côté l'ordre chronologique de ces recherches, j'examinerai les différents acides gras dans leur classement rationnel.

Acide formique. — Dans les différents corps examinés jusqu'ici, nous n'avions observé que

(1) Tommasi. — *Loc. cit.*, p. 741. — (2) *Ann. chim. phys.*, [5], XVII. 289. — (3) *Bull. soc. chim*, VIII, p. 23. — (4) *Chem Ber.*, XXVII, p. 461. — (5) *Iahresb. für chem*, 1859, 339 — (6) *Comp. rend.*, XLIX, 176. — (7) *Ann. Chim. Pharm.*, CXII, 376. — (8) *Bull. soc. chim*, [2], V, 267. — (9) *Lieb. Ann.*, LXIX, 257. — (10) *Lieb Ann.*, CXXXI, 79. — (11) *Lieb. Ann.*, CCLXI, 107. — (12) *Amer. Chem. Journ.*, XV, 523. — (13) *Amer. Chem. Journ.*, XVI, 569.

des phénomènes d'oxydation. Il fallait donc nécessairement, dans ces différents cas, que les produits accessoires fussent des produits de réduction. Tel est le cas de l'acide formique, lorsqu'on l'obtient par électrolyse de l'acide oxalique, comme l'a indiqué Roger (1). Wilde (2) a également observé la production d'acide formique lorsqu'on soumet à l'action de l'étincelle électrique des mélanges tels que : oxygène et vapeur d'alcool, hydrogène et acide carbonique, méthane et acide carbonique.

L'électrolyse de l'acide lui-même et de ses sels a fait l'objet de nombreuses recherches, dont les principales sont dues à Brester (3), Renard (4), Bourgoin (5) Bartoli et Papasogli (6), etc. Les résultats de toutes ces études sont très concordants : au pôle positif, on recueille de l'acide carbonique et de l'oxygène ; au pôle négatif, il se dégage de l'hydrogène. Les proportions relatives de ces différents produits de décomposition varient avec la concentration de la solution et avec la densité de courant. Les réactions s'accomplissent d'après les équations suivantes :

$$HCOOH = H.COO + H$$
$$HCOO + HCOO = H^2 + 2CO^2$$
$$2H.COO + H^2O = 2H.COOH + O.$$

Théoriquement, il est impossible de décomposer la totalité de l'acide formique. En pratique, dans l'électrolyse du formiate de soude, on recueille toujours de l'acide carbonique et de l'acide formique au pôle positif, de l'hydrogène et de la soude caustique au pôle négatif.

Les autres sels se décomposent d'une façon analogue, et aucun d'eux ne présente d'anomalie. Il est donc inutile d'insister.

Acide acétique. — L'acide acétique s'obtient par électrolyse des alcools méthylique et éthylique ou par l'action de l'étincelle électrique sur un mélange de vapeur d'alcool et d'oxygène. Si, dans un élément Bunsen, on remplace l'acide nitrique par de l'acide acétique, celui-ci se transforme en alcool lorsque le circuit est fermé.

L'acide acétique glacial est un très mauvais conducteur du courant. D'après Lapschin et Tichanowitch (7), sa décomposition au moyen de 900 éléments Bunsen fournit de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique à l'anode ; à la cathode, on obtient du carbone et une faible proportion d'un gaz dont la nature n'a pu être déterminée.

Par électrolyse de l'acide acétique dilué, Bourgoin (8) a obtenu de l'hydrogène au pôle négatif, de l'oxygène, de l'acide carbonique et des traces d'oxyde de carbone au pôle positif.

La décomposition électrolytique des acétates alcalins présente beaucoup plus d'intérêt. En électrolysant une solution concentrée d'acétate de potasse, Kolbe (9) a isolé un hydrocarbure à côté d'autres produits secondaires. Ici, la décomposition s'opère dans le sens d'une oxydation provoquée par le dédoublemont de l'acide acétique en acide carbonique (CO^2) et méthyle (CH^3) qui se dégagent au pôle positif, tandis qu'au pôle négatif il ne se dégage que de l'hydrogène ; une partie du méthyle est oxydé à l'état d'oxyde de méthyle.

L'hydrocarbure recueilli au pôle positif est l'éthane (CH^3CH^3). Il se dégage toujours dans l'électrolyse des solutions aqueuses d'acétate de potasse. Quant aux produits secondaires de décomposition, ils varient avec la densité de courant et la température de l'électrolyte. Ainsi, Kolbe a retrouvé dans la solution de l'éther méthylique et de l'acétate de méthyle. Bourgoin n'a obtenu que de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. En électrolysant des solutions saturées d'acétate de sodium, Jahn (10) n'a obtenu que de l'acide carbonique, de l'éthane et de l'hydrogène, tant que la densité de courant restait très faible

La formation d'éthane peut s'expliquer de deux manières différentes :

1° Par oxydation directe de l'acide acétique :

$$\begin{matrix} CH^3COOH \\ CH^3COOH \end{matrix} + O = C^2H^6 + 2CO^2 + H^2O$$

2° Par dissociation directe des anions :

$$\begin{matrix} CH^3COO \\ CH^3COO \end{matrix} = C^2H^6 + 2CO^2$$

Kékulé (11) a présenté une théorie de la dissociation électrolytique qui permet de prévoir la nature des produits de décomposition pour les acides mono et bibasiques de la série grasse. Mais, comme la réaction varie en réalité avec les conditions mêmes de l'expérience, les formules de Kékulé ne sauraient s'appliquer qu'à des cas théoriques exceptionnels.

Par électrolyse d'une solution concentrée d'acétate de potassium, Kolbe et Kempi (12) ont ob-

---

(1) *Comp. rend.*, LXX, 731. — (2) *Bull. soc. chim.*, [2], V, 267. — (3) *Zeit. f. chem.*, 1866, p. 60 — (4) *Ann. chim. phys.*, [5], XVII, 289. — (5) *Ann. chim. phys.*, [4], XIV, 157. — (6) *Gazz. chim.*, XIII, 22-28. — (7) *Neue Petersb. Acad. Bull.*, IV, 81. — (8) *Ann. chim. phys.*, [4], XIV, 157. — (9) *Lieb. Ann.*, LXIX, 279. — (10) *Grundriss d. Elektroch.*, 1895, 292.— (11) *Lieb. Ann.*, CXXXI, 179.— (12) *Journ. prakt. chem.*, [2], IV, 46.

tenu à la cathode : de l'hydrogène et de la potasse caustique ; à l'anode : de l'acétate de méthyle, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acide carbonique. L'électrolyse de la solution alcaline du même sel a fourni à Bourgoin (1) les corps suivants : hydrogène, oxygène, oxyde de carbone, acide carbonique et éthane.

Dupré (2), Wiedemann (3), Despretz (4) et Smith (5) ont également étudié la décomposition électrolytique des acétates de cuivre, plomb, manganèse et uranium. Les métaux se séparent à l'anode ; toutefois, le plomb et le manganèse se déposent partiellement à l'état de peroxydes sur la cathode.

Acides acétiques substitués. — D'après Kolbe (6), l'acide monochloracétique, soumis à l'action de l'hydrogène électrolytique mis en liberté, se dédouble en acide chlorhydrique et acide acétique, d'après l'équation :

$$CH^2CClCOOH + H^2 = CH^3COOH + HCl.$$

Moore (7) a électrolysé le cyanacétate de potasse. Au pôle positif, il a obtenu de l'acide carbonique ainsi que des traces d'azote et de cyanure d'éthylène. Au pôle négatif, il a recueilli de l'hydrogène et de la potasse caustique, ainsi que les produits ordinaires de décomposition de l'acétate de potasse.

Acide propionique. — L'électrolyse d'une solution concentrée de propionate de soude, avec faible densité de courant, a fourni à Jahn (8) de l'hydrogène, de l'éthylène et de l'acide carbonique, mais pas trace de butane.

Acide butyrique. — Les deux acides butyriques ont été électrolysés par Bunge (9). Avec l'acide isobutyrique, l'auteur n'a pu obtenir l hexane, tandis que l'acide normal lui a fourni de grandes quantités de propylène et un peu de butane. Les produits obtenus varient d'ailleurs avec la concentration, la densité de courant, et surtout la température.

Acide valérique. — Kolbe (10) a soumis à l'électrolyse la solution aqueuse et concentrée du sel de potassium. Comme produit principal il a obtenu de l'octane (diisobutane) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH.CH^2.CH^2.CH \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Comme produits secondaires, l'auteur a recueilli de l'hydrogène, de l'acide carbonique, du butylène et une petite quantité de valérate de butyle.

En opérant dans des conditions différentes, Brester (11) a obtenu à l'anode un mélange d'acide carbonique, de butylène et d'oxygène.

Acide caproïque. — En solution concentrée, le sel de potassium donne du décane, des traces de caproate d'amyle et les produits normaux de décomposition.

L'étude de cet acide a été faite par Brazier et Gossleth (12) d'une part, et par Würz (13) d'autre part.

Acide œnanthylique. — L'acide normal a été électrolysé par Brazier et Gossleth dans les mêmes conditions que l'acide caproïque. Les produits obtenus étaient : deux carbures de formules $C^{12}H^{26}$ et $C^{12}H^{24}$, de l'hydrogène, du carbonate et du bicarbonate de potasse.

Acide oxalique. — L'acide pur, en solution saturée, a été étudié successivement par Brester (14), Bourgoin (15), Balbiano et Alessi (16), Bunge (17) et Renard (18). A l'anode, on obtient de l'oxygène et de l'acide carbonique ; à la cathode, il se dégage de l'hydrogène, en sorte que l'acide oxalique se trouve oxydé en totalité à l'état d'acide carbonique. C'est d'ailleurs sur cette propriété remarquable qu'est basé l'emploi d'acide oxalique, recommandé par Classen (19) pour le dosage électrolytique d'un grand nombre de métaux. L'oxalate d'ammoniaque forme, en effet, avec la plupart des métaux lourds, des oxalates doubles dont les solutions constituent d'excellents conducteurs du courant. Le métal étant précipité à l anode, l'excès d'oxalate d'ammoniaque peut donc être totalement chassé à l'état de produits gazeux qui se dégagent.

On a également étudié l'action réductrice du courant sur l'acide oxalique. Avec l'acide libre, comme avec le sel neutre de soude, Balbiano et Alessi ont pu observer la formation d'acide glycolique.

Si l'électrolyse est faite à froid, l'oxydation de l'acide oxalique est d'ailleurs incomplète, et il se dégage au pôle positif de l'oxyde de carbone en même temps que de l'acide carbonique.

La décomposition électrolytique des oxalates est très analogue à celle de l'acide libre. L'oxydation est plus rapide en solution alcaline qu'en solution neutre, par suite d'une meilleure conductibilité.

---

(1) *Ann chim. phys.*, [4], XIV, 157 — (2) *Archiv. phys. nat.*, XXXV, 998. — (3) *Pogg. Ann.*, CIV, 162. — (4) *Comp. rend.*, LV, 449. — (5) *Chem Ber.*, XXII, 151. — (6) Tommasi. — *Loc cit.*, p. 750. — (7) *Chem. Ber.*, IV, 519. — (8) *Grund. d. Elektr.*, 1895, 293. — (9) *J der russ. phys. Gesells*, 1889 (1), 525. — (10) *Lieb. Ann.*, LXIX, 257. — (11) *Iahr. f. Chem.*, 1859, p. 86 et 1866, p. 87. — (12) Tommasi. — *Loc. cit.*, 757. — (13) Tommasi. — *Loc. cit.*, 757. — (14) *Iahr. f. Chem.*, 1866, 87 — (15) *Comp. rend.*, LXVII, 197. — (16) *Gazz. chim.*, 1882, p. 190 et *Chem. Ber.*, XV, 2236. — (17) *Chem. Ber.*, IX, p. 78. — (18) *Ann. chim. phys.*, [5], XVII. 289. — (19) Classen. — *Quant. An. durch. Elektrolyse.*

Acide malonique. — Cet acide a été également étudié par Bourgoin ([1]). En solution concentrée sirupeuse, l'acide malonique est oxydé lentement, mais complètement, en acide carbonique, avec dégagement simultané d'oxygène à l'anode. Avec les solutions très concentrées, même en prolongeant l'électrolyse, l'électrode positive reste entourée d'acide non décomposé.

Dans l'électrolyse du sel de soude, le mélange gazeux dégagé contient également de l'oxyde de carbone ; et, pendant toute la durée de l'opération, les rapports entre les trois gaz — acide carbonique, oxyde de carbone et oxygène — restent sensiblement constants (85,8 °/₀ — 9,7 °/₀ — 4,5 °/₀).

En solution alcaline, les produits obtenus sont les mêmes qu'en solution neutre ; mais les proportions relatives des trois gaz sont différentes, et varient avec la durée de l'électrolyse.

Acide succinique. — D'après Bourgoin ([2]) et Kékulé ([3]) l'acide libre est très difficilement oxydable. Outre l'oxygène et l'acide carbonique, il se dégage de l'oxyde de carbone. Le sel neutre de soude donne les mêmes produits ; mais, avec la solution alcaline de ce sel, il ne se forme pas d'oxyde de carbone.

En électrolysant un mélange de 4 molécules de succinate de soude et de 1 molécule de soude caustique, il se dégage également de l'éthylène et un peu d'acétylène. D'après Kolbe, l'électrolyse du succinate de soude fournirait également de l'oxyde de méthyle ; mais Bourgoin n'a pu observer la formation de ce corps.

Acide glutarique. — Les résultats obtenus par Reboul et Bourgoin ([4]) sont les suivants : Une forte proportion de l'acide reste inaltérée, tandis qu'une petite partie se décompose d'après l'équation :

$$C^5H^8O^4 + 7O = 2CO^2 + 3CO + 4H^2O.$$

Les recherches en vue d'obtenir le carbure de formule

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \qquad > CH^2 \\ CH^2 \end{array}$$

sont restées infructueuses.

Les résultats sont les mêmes pour l'électrolyse du glutarate de potassium, même en solution alcaline.

Acide pyruvique. — Lorsqu'on électrolyse le sel neutre, il se sépare immédiatement un sel acide (différence avec l'acide glutarique qui ne jouit pas de cette propriété). Au bout d'un certain temps, les cristaux disparaissent et l'acide libre est régénéré.

En solution alcaline, on observe également la formation du sel acide, mais au bout d'un temps plus long.

Acide itaconique. — La solution concentrée du sel de potasse, soumise à l'électrolyse par Aarland ([5]), lui a fourni un hydrocarbure isomère de l'éthylène (C^3H^4). L'auteur attribue à ce carbure la constitution

$$CH^2 = C = CH^2$$

Il se forme également un peu de propylène, et une partie de l'acide est toujours régénérée.

Acide citraconique. — Aarland ([6]) a également électrolysé la solution concentrée du citraconate de sodium, et obtenu, outre un carbure de formule C^3H^4, des traces d'acide acrylique et d'acide mésaconique.

Acide mésaconique. — Son électrolyse, conduite dans les mêmes conditions que pour l'acide citraconique, fournit le même carbure C^3H^4, ainsi que des traces d'acide acrylique et d'acide itaconique.

Acide malique. — Cet acide a été étudié par Bourgoin ([7]) et Brester ([8]). L'acide libre, qui se décompose très lentement, et les sels alcalins neutres fournissent les mêmes produits, c'est-à-dire de l'acide carbonique ainsi qu'une petite quantité d'oxyde de carbone et d'oxygène. A la fin de l'électrolyse, la solution renferme un peu d'aldéhyde et d'acide acétique.

Acide tartrique (droit). — L'action du courant sur cet acide a été étudiée par Bourgoin ([9]). L'acide libre est oxydé en partie à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et, dans la solution, on retrouve de l'acide acétique. Le tartrate neutre de potasse fournit surtout de l'acide carbonique, un peu d'oxyde de carbone et d'oxygène, et il se sépare en même temps du tartrate acide de potassium. En solution alcaline, les produits sont les mêmes ; mais il se dégage, en même temps, un peu d'éthane provenant de la décomposition de l'acétate de potasse qui se trouve toujours en petite quantité dans la solution à la fin de l'électrolyse.

Avant de poursuivre cette nomenclature des acides de la série grasse, je rappellerai les conclusions générales que Bourgoin ([10]) a tirées de ses nombreuses expériences.

(1) *Ann. chim. phys.*, [4], XIV, 157. — (2) *Bull. Soc. chim.*, [2] IX, 301. — (3) *Lieb. Ann.*, CXXI, 184. — (4) *Comp. rend.*, LXXXIV, 1231. — (5) *Journ. prakt. Chem.*, [2], VI, 256. — (6) *Journ. prakt. Chem.*, [2], VII, 142. — (7) *Bull. Soc. chim.*, [2], IX, 427. — (8) *Iahr. f. Chem.*, 1860, 87. — (9) *Comp. rend.*, LXV, 1144. — (10) *Ann. chim. phys.*, [4], XIV, 157.

Comme phase principale de l'électrolyse d'un acide organique, Bourgoin admet la formation de l'anhydride, qui, par perte de son oxygène, favorise les phénomènes d'oxydation secondaire. Parmi les réactions accessoires, il faut compter le passage de l'anhydride à l'état d'hydrate par absorption d'eau et l'oxydation des acides par l'oxygène électrolytique qui se dégage à l'état naissant dans la solution. Cette hypothèse est d'accord avec le fait que l'eau ne constitue pas par elle-même un électrolyte, et qu'elle joue surtout le rôle d'un agent de dissociation.

Prenons, par exemple, le cas de l'acide acétique. En appliquant la théorie de Bourgoin, les formules de décomposition électrolytique seraient les suivantes :

$$2CH^3.COOK = \left[\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} \!\!>\! O + O \right] + 2K$$

$$\begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix} \!\!>\! O + O = 2CO^2 + C^2H^6.$$

Au point de vue des généralités, il est inutile d'attacher une trop grande importance à la disposition même des réactions chimiques. Après une mention rapide des travaux de Kékulé, je résumerai donc les recherches plus récentes de Miller et Hofer, de Brown et Walker, etc.

Kékulé [1] a étudié la décomposition électrolytique de l'acide maléïque et de l'acide bromomaléïque. Le premier lui a fourni de l'acétylène ainsi qu'une petite quantité d'acide succinique et d'acide fumarique. Le second n'a donné que de l'acide bromhydrique et de l'oxyde de carbone.

De même que l'acide maléïque, l'acide fumarique a donné, au début, de l'acétylène pur, souillé ensuite d une petite quantité d'oxygène.

Recherches de Miller et Hofer [2]. — Ces recherches marquent un progrès réel sur les précédentes, en ce sens que, grâce à une méthode expérimentale très simple, elles ont permis d'isoler et d'identifier les différents produits qui se forment au cours de l'électrolyse, en les soustrayant ainsi à l'action ultérieure du courant. Dans les travaux que je citerai plus bas, les auteurs n'ont pas mentionné les caractéristiques du courant. C'est à Classen [3] que revient le mérite de les avoir déterminées exactement pour chaque substance.

Acide glycolique. — La solution concentrée du sel de sodium donne une forte proportion de formaldéhyde et une petite quantité d'acide formique qui est oxydé ultérieurement en oxyde de carbone et acide carbonique.

Acide lactique ordinaire. — Comme l'avait déjà indiqué Kolbe [4], la solution concentrée du sel de potassium fournit de l'acide carbonique et de l'acétaldéhyde. En outre, Hofer et von Miller ont constaté la présence d'acide formique en petite quantité. Lorsque le liquide du compartiment positif est maintenu légèrement alcalin, il se forme, au lieu d'acétaldéhyde, de l aldol et de l'aldéhyde crotonique.

Acide sarcolactique. — En liqueur neutre à l'électrode positive, le sarcolactate de soude donne de l'acide carbonique et de l'acétaldéhyde.

Acide α-butyrique. — Outre l'acide carbonique, cet acide fournit de l'aldéhyde propionique et un peu d'acide formique.

Acide tartrique. — La solution concentrée du tartrate neutre de potasse a donné de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. Les auteurs ont également constaté la présence de formaldéhyde et d'un peu d'acide formique, mais non pas — comme l'avait indiqué Bourgoin — celle d'acide acétique et d'éthylène.

Acide hydracrylique. — A l'électrode positive il se forme un peu d'acide formique et une matière résineuse non étudiée.

Acide β-oxybutyrique. — Cet acide fournit de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'aldéhyde crotonique, un peu d'acide formique, une résine et des hydrocarbures non saturés dont l'étude n'a pas été faite.

Acide phényl-β-lactique. — L'électrolyse de ce corps fournit de la benzaldéhyde et des matières résineuses.

Acide méthylglycolique. — Il se dégage de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. On a constaté, en outre, la présence de formaldéhyde, d'acide formique, et, peut-être, d'alcool méthylique.

Acide amygdalique. — Cet acide fournit les mêmes gaz que l'acide méthylglycolique, ainsi que de la benzaldéhyde.

Acide glycérique. — Les auteurs ont obtenu de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, ainsi que de la formaldéhyde et de l'acide formique.

Acide phénylglycérique. — Cet acide fournit, par décomposition électrolytique, les mêmes produits que l'acide amygdalique.

(1) *Lieb. Ann.*, CXXXI, 79. — (2) *Chem. Ber.*, XXVII, 461. — (3) *Zeit. f. Elektr.*, 1895, I.
(4) *Lieb. Ann.*, CXIII, 214.

Acide malique. — Les auteurs ont obtenu de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'acétaldéhyde et de l'acide crotonique.

Electrosynthèses de Brown et Walker [1]. — Les travaux de Brown et Walker ont permis, pour la première fois, de réaliser une synthèse complète avec l'aide du courant électrique. Ces travaux sont basés, d'une part, sur la remarque faite par Kolbe que les acides gras monobasiques fournissent des hydrocarbures, et, d'autre part, sur la remarque faite par Guthrie [2] que les groupes éthérés sont inactifs au point de vue électrolytique.

Ces principes laissaient supposer que les mono-éthers des acides bibasiques devaient se comporter, sous l'action du courant, comme ceux des acides monobasiques, et que, par séparation d'acide carbonique, ils devaient fournir les di-éthers d'un acide bibasique de degré supérieur. L'ensemble de ces transformations est représenté par le schéma suivant :

$$2C^2H^5.OOC - CH^2.COOK = C^2H^5OOC - CH^2 - CH^2 - COOC^2H^5 + K^2 + 2CO^2$$
$$2C^2H^5 - OOC.CH^2.CH^2COOK = C^2H^5OOC.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.COOC^2H^5 + 2CO^2 + K^2.$$

Les expériences, faites sur les solutions de concentration moyenne et avec de grandes densités de courant, confirmèrent pleinement cette hypothèse. C'est en partant de ce principe que les auteurs ont réalisé les synthèses suivantes :

1° Acide succinique, en partant de l'éthylméthylate de potassium.
2° Acide adipique, en partant de l'éthylsuccinate de potassium.
3° Acide subérique, en partant de l'éthylglutarate de potassium.
4° Acide sébacique, en partant du sel potassique de l'acide éthyladipique.
5° Acide n-dodécanedicarbonique, en partant du sel potassique de l'acide éthylsubérique.
6° Acide n–décahexanedicarbonique, en partant du sel potassique de l'acide éthylsébacique.

Si l'on choisit les sels éthylpotassiques des acides substitués, on peut, au moyen des réactions précédentes, obtenir les acides disubstitués.

1. — Le méthylmalonate éthylpotassique a fourni les deux acides diméthylsucciniques symétriques dont les points de fusion sont respectivement à 193° et 121°C.

2. — L'éthylmalonate éthylpotassique a fourni les acides diéthylsucciniques symétriques (points de fusion = 192° et 130°C.).

3. — Le diméthylmalonate éthylpotassique a fourni l'acide tétraméthylsuccinique.

4. — Le diéthylmalonate éthylpotassique a fourni une substance de formule $C^{14}H^{26}O^4$, qui diffère par C^2H^4 de l'acide tétraéthylsuccinique. La nature de ce composé n'est pas encore déterminée. L'acide bromhydrique en sépare de l'alcool éthylique, et il reste un corps de formule $C^{12}H^{20}O^3$, dont la constitution est probablement analogue à celle du furfurane et peut être représentée par le schéma.

```
(C²H⁵)²C. —— C(C²H⁵)²
        |        |
       O.C      C.O
          \    /
            O
```

En réalité, ces réactions ne sont jamais seules à se produire. Elles sont toujours accompagnées de réactions secondaires, principalement d'oxydations, qui ne peuvent être atténuées qu'en opérant à basse température et en solution concentrée.

Quoiqu'il en soit, il est toujours possible de réaliser un éther d'après le schéma :

$$2CH^3.COO = CH^3.COOCH^3 + CO^2.$$

La réaction ultime correspondra à la formation d'un éther incomplet. Le cas le plus simple est le suivant :

$$2C^2H^5.COO = C^2H^4 + CO^2 + C^2H^5.COOH$$
$$2C^2H^5.OOC.CH^2.CH^2.COO = C^2H^5.OOC.CH^2.CH : CH^2 + C^2H^5.OOC.CH^2.CH^2COOH + CO^2$$

Ainsi, par l'électrolyse du diméthylmalonate éthylpotassique, on obtient l'acide méthylacrylique. De même, le diéthylmalonate éthylpotassique fournit l'acide éthylcrotonique. Enfin, par électrolyse de l'acide sébacique, Brown et Walker ont obtenu l'éther éthylique d'un acide incomplet de formule $CH^2 : CH\ (CH^2)^6.COOH$.

Les mêmes auteurs [3] ont soumis à l'électrolyse le sel éthylsodique de l'acide camphorique, et obtenu deux éthers qu'ils ont séparés par distillation fractionnée. L'un de ces éthers (point d'ébullition = 212°-213°) a donné, par saponification, un acide monobasique incomplet $C^9H^{14}O^2$, qui est l'acide campholytique ; l'autre (point d'ébullition = 240°-242°) est l'éther neutre d'un acide bibasique $C^{18}H^{30}O^4$, auquel Brown et Walker ont donné le nom d'acide camphothérique. Ces recherches sont d'un intérêt considérable, puisqu'elles mettent en évidence la nature bibasique de l'acide camphorique, que Friedel avait mise en doute.

(1) *Lieb. Ann.*, CCLXI, 107, 274, 41. — (2) *Lieb. Ann.*, XCIX, 65. — (3) *Lieb. Ann.*, CCLXXIV, 71.

Comme suite des expériences de Brown et Walker, Shields (1) a étudié la façon dont se comportent le maléate et le fumarate éthylpotassique sous l'action du courant. Ses résultats ont confirmé les indications de Kékulé : l'électrolyse fournit de l'acide carbonique, de l'oxygène et des hydrocarbures incomplets ; dans la solution on retrouve de l'acide maléïque (ou fumarique) non décomposé, et les éthers éthyliques correspondants.

Les acides incomplets semblent donc ne fournir, par l'électrolyse, aucun produit de synthèse. Il en est de même des acides de la série aromatique, tels que l'acide phtalique et l'acide benzylmalonique.

Enfin, si l'on soumet à l'électrolyse une solution d'oxalate éthylpotassique, on obtient, outre l'acide carbonique, de l'éthane.

Electrosynthèses de Mulliken (2) et Weems (3). — Mulliken a soumis à l'électrolyse les dérivés sodiques des diéthyléthers des acides bibasiques en solution alcoolique, et il est arrivé aux mêmes produits que l'on obtient lorsqu'on élimine le sodium par l'iode. Il a préparé ainsi :

1° L'acide éthanetétracarbonique, en partant du diéthylmalonate de soude.

2° L'acide éthanehexacarbonique, en partant du méthanetricarbonate de sodium.

3° Le tétracétyléthane, en partant de l'acétylacétone.

4° L'électrolyse de l'éther acétylacétique lui a fourni une huile épaisse qui contenait une faible quantité d'acide diacétylsuccinique.

Weems a cherché à généraliser les résultats obtenus par Mulliken. Il a observé que les agents ordinaires d'oxydation, tels que l'eau oxygénée, le permanganate de potasse et l'acide chromique sont sans action sur les éthers maloniques, ou du moins que leur action diffère essentiellement de celle du courant électrique.

Il a électrolysé l'acide méthylmalonique sous forme de dérivé sodique en solution dans l'alcool, et il a obtenu l'acide diméthyléthanetétracarbonique. L'acide éthylmalonique, dans les mêmes conditions, lui a fourni l'acide diéthyléthanetétracarbonique. Enfin il a pu transformer l'éther acétylacétique en acide diacétylsuccinique.

L'électrolyse de l'acide cyanacétique n'a pas donné d'acide dicyanosuccinique. La soudure des anions n'a pu être observée davantage avec les acides benzylmalonique, acétylmalonique et acétyldicarbonique. D'autre part, les acides amidés, électrolysés sous forme de sels de sodium ou de mercure, ne subissent aucun changement.

Je crois avoir résumé tous les travaux publiés jusqu'ici sur l'électrolyse des acides de la série grasse. Les seuls qui marquent quelque progrès dans l'étude de cette question sont ceux de Kolbe-Bourgoin, de Brown-Walker et de Mulliken-Weems.

Je ne dirai que quelques mots des dérivés cyanés et sulfurés.

Dérivés cyanés. — Berthelot (4) a montré que le cyanogène, soumis à l'action de l'étincelle électrique se dédouble en ses éléments constituants. En présence d'une trace d'eau, il se forme de l'acide cyanhydrique et de l'acétylène. D'après Buff et Hofmann (5), le cyanogène soumis à l'action de l'arc voltaïque donne de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque.

Electrosynthèse de l'acide cyanhydrique. — Berthelot a obtenu de l'acide cyanhydrique en soumettant à l'action de l'étincelle électrique un mélange d'acétylène et d'azote. Mais la réaction est réversible ; sous l'action prolongée des étincelles, l'acide cyanhydrique se dédouble en azote et acétylène.

Electrolyse de l'acide cyanhydrique. — D'après Gay-Lussac (6), la solution sulfurique d'acide cyanhydrique fournit, par électrolyse, du cyanogène et de l'hydrogène.

D'après Schlagdenhauffen (7), l'électrolyse du cyanure de potassium ne fournit pas d'oxygène à l'anode. Cet oxygène se porte sur le cyanure pour donner du cyanate.

Le ferrocyanure de potassium donne de l'acide cyanhydrique et du bleu de Prusse à l'anode, de l'hydrogène et de la potasse caustique à la cathode (Perrot).

Le ferricyanure de potassium donne également du bleu de Prusse.

Nitroprussiate de soude. — En électrolysant pendant longtemps une solution diluée de nitroprussiate de soude, Weith (8) a obtenu de l'ammoniaque et du fer métallique à l'anode. A la cathode, il se sépare du bleu de Prusse, de l'azote, de l'oxygène et, au bout d'un temps plus long, de l'acide nitreux. En solution concentrée, il se dégage de l'azote et de l'acide nitreux à l'anode et une grande quantité d'ammoniaque à la cathode.

Dérivés sulfurés. — Bunge (9) a soumis à l'électrolyse les sels alcalins des mercaptans, et observé qu'il se forme du bisulfure au pôle positif, tandis que les dérivés sulfonés régénèrent les acides libres.

Acide méthylsulfurique. — D'après Renard (10), l'électrolyse de l'acide méthylsulfurique donne de l'hydrogène au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif on obtient de l'acide formique, de

(1) *Lieb. Ann.*, CCLXXIV, 64. — (2) *Amer. Chem. Journ.*, XV, 323. — (3) *Amer. Chem. Journ.*, XVI, 569. — (4) *Comp. rend.*, LXXXII, 1368. — (5) *Lieb. Ann.*, CXIII, 135. — (6) *Gilberts Ann.*, 1811 1815. — (7) *Iahr. f. Chem.*, 1863, 395. — (8) *Iahresb. f. Chem.*, 1863, p. 306. — (9) *Chem. Ber.*, III, 911. — (10) *Ann. chim. phys.*, [5], XVII, 289.

l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du trioxyméthylène, en même temps qu'il se sépare de l'acide sulfurique libre.

Trichlorméthylsulfate de potassium. — D'après Bunge [1], on obtient au pôle négatif de l'hydrogène et de la potasse caustique. Au pôle positif on obtient de l'oxygène, de l'acide carbonique, du chlore, de l'acide sulfurique et de l'acide perchlorique.

Trichlorméthylsulfonate de potassium. — Kolbe [2] a électrolysé la solution neutre, aqueuse et concentrée de ce sel. La solution devient fortement acide ; elle contient de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique libres. Au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène. A la fin de l'opération, la liqueur renferme du perchlorate de potasse.

Acide éthylsulfurique. — Cet acide a été étudié par Renard [3]. Au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène ; au pôle positif il se forme de l'acide acétique, un peu d'acide formique, de l'aldéhyde et de l'acide sulfurique.

II. — Electrolyse et électrosynthèse des corps de la série aromatique

Les recherches sur les corps de la série aromatique sont encore plus pauvres en résultats que les précédentes. Il faut en rechercher la cause dans les difficultés que l'on éprouve à oxyder le noyau benzénique. Presque toutes les réactions portent sur les dérivés de substitution, le noyau lui-même restant inaltéré. Dans l'étude de ces composés, je suivrai l'ordre déjà adopté pour ceux de la série grasse.

Phénols

Phénol ordinaire. — Le phénol ordinaire a été soumis à l'électrolyse par Bunge [4] et par Bartoli et Papasogli [5]. Le premier de ces auteurs a constaté que l'électrolyse du phénate de potasse s'effectuait comme dans le cas d'un sel ordinaire : le cathion est constitué par du potassium et l'anion par C^6H^5O qui, en réagissant sur l'eau, régénère le phénol.

En électrolysant une solution de phénol dans la soude ou la potasse caustique entre des électrodes de charbon de cornue, de graphite ou de platine, Bartoli et Papasogli ont isolé un acide de formule $C^7H^6O^4$, qui fond à 93°, réduit à chaud les solutions ammoniacales d'argent et la liqueur de Fehling, et qui n'est pas précipité de ses solutions aqueuses par les acides. Toutefois, si l'on emploie une électrode positive en charbon de cornue, il y a destruction du phénol avec formation de composés résineux.

En électrolysant une solution neutre de phénate de potasse, les mêmes auteurs ont réussi à isoler une combinaison de formule $C^{65}H^{48}O^{22}$, soluble dans les alcalis et reprécipitable par les acides minéraux. Oxydé par l'acide nitrique, ce corps fournit de l'acide picrique. Sous l'action prolongée des acides dilués, il se dédouble suivant l'équation :

$$C^{65}H^{48}O^{22} + H^2O = C^{44}H^{30}O^{15} + C^{21}H^{20}O^8.$$

L'électrolyse d'une solution neutre de phénate de soude fournit un acide $C^{29}H^{20}O^8$ qui, par ébullition avec les acides dilués, se dédouble également suivant l'équation :

$$C^{29}H^{20}O^8 = C^{17}H^{10}O^5 + C^{12}H^{10}O^3.$$

Le composé $C^{12}H^{10}O^3$ est soluble dans l'alcool et fond à 75°. C'est un isomère de l'hydroquinonéther préparé par Etard en faisant réagir l'acide chlorochromique sur le phénol, et dont la constitution est représentée par le schéma

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OHOH \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C^6H^4.$$

Christomanos [6] a fait l'observation suivante : tandis que le sodium ne réagit que très lentement sur la benzine monobromée en solution, on obtient au contraire très rapidement le diphényle en électrolysant la solution au moyen de deux éléments Bunsen, l'électrode positive étant reliée au sodium. On obtient également le diphényle en remplaçant le sodium par du zinc.

Mercaptan phénylique. — Ce corps, étudié par Bunge [7], se comporte d'une façon analogue au mercaptan éthylique. On obtient au pôle positif le bisulfure $(C^6H^5)^2S^2$.

Acides

Acide benzoïque. — L'acide benzoïque et ses sels ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, mais surtout par Mattenci [8], Brester [9] et Bourgoin [10]. Les résultats de toutes ces recherches sont d'ailleurs identiques : ici, ce n'est plus une décomposition secondaire que l'on observe, comme dans le cas des acides gras, mais une simple dissociation en hydrogène (ou métal) et en un reste acide qui régénère l'acide lui-même.

(1) *Chem. Ber.*, III, 911. — (2) *Journ. prak. Chem.*, LXII, 311. — (3) *Ann. chim. phys.*, [5], XVIII, 289. — (4) *Chem. Ber.*, III, 296. — (5) *Gazz. chim.*, XIV, 49. — (6) *Gazz. chim.*, 1875, 402. — (7) *Chem. Ber.*, III, 911. — (8) *Bull. Soc. chim.*, X, 209. — (9) *Iahr. f. Chem.*, 1866, 87. — (10) *Bull. Soc. chim.*, IX, 431.

En solution alcaline, l'oxydation peut être poussée jusqu'à la destruction de l'acide benzoïque. Dans ce cas, on obtient à l'anode de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et parfois de l'acétylène. On observe également l'odeur d'essence d'amandes amères.

Acide thiobenzoïque. — L'électrolyse de cet acide a fourni à Bunge (1) le bisulfure de benzoyle.

Acide sulfobenzoïque. — L'action du courant sur cet acide est nulle.

Acide phtalique. — Bourgoin (2) a électrolysé l'acide phtalique pur, ainsi que les phtalates neutres et alcalins. Dans tous les cas, il a obtenu au pôle positif de l'acide phtalique inaltéré ainsi qu'une très faible quantité d'acide carbonique et d'oxyde de carbone provenant de l'oxydation d'une trace de cet acide.

L'éthylphtalate de potassium, électrolysé par Walker (3), s'est coloré en brun avec formation d'un corps résineux.

Acide phénylacétique. — Electrolysé par Slawik (4) à l'état de sel de potasse, cet acide ne s'est pas altéré.

Acide cinnamique. — D'après Brester (5), l'électrolyse fournit de nouveau l'acide primitif.

Acide benzylmalonique. — Brown et Walker (6) ont obtenu, avec ce corps, des résultats tout à fait différents de ceux fournis par l'acide malonique. La solution devient brune, sans pour cela renfermer un corps nouveau. Si l'oxydation se produit, elle est complète, comme pour tous les acides non saturés, c'est-à-dire qu'on recueille de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Aniline. — Destrem (7) a soumis la vapeur d'aniline à l'action de l'étincelle électrique fournie par une bobine d'induction. Il a obtenu ainsi de l'acétylène, de l'hydrogène, de l'acide cyanhydrique et de l'azote.

E. Rotondi (8) a électrolysé l'aniline liquide. Mais, l'aniline pure étant mauvaise conductrice du courant, il l'a additionnée d'ammoniaque. Pendant trois jours, il s'est dégagé de l'hydrogène au pôle négatif; au pôle positif, il s'est déposé un corps goudronneux. D'après l'auteur, les réactions qui se passent pendant l'électrolyse de l'aniline sont les suivantes :

1° Formation de corps diazoïques :

$$C^6H^5AzH^2(HAzO^3) + HAzO^2 = C^6H^5Az^2AzO^3 + 2H^2O.$$

2° Formation de composés diazoamidés :

$$2C^6H^5AzH^2 + HAzO^2 = C^6H^5Az^2AzHC^6H^5 + 2H^2O$$
$$C^6H^4Az^2AzO^3 + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5Az^2AzH.C^6H^5 + HAzO^3.$$

3° Formation de composés azoïques par oxydation directe de l'aniline :

$$2C^6H^5AzH^2 + 2O = 2H^2O + C^5A^5Az^2C^6H^5.$$

4° Formation de composés amidoazoïques par une action ultérieure du courant sur les composés diazoamidés.

Les acides nitreux et nitrique ne sont que des produits d'oxydation de l'ammoniaque ajoutée.

Recherches de Goppelsrœder (9). — Les recherches de Goppelsrœder ont porté sur l'aniline et ses dérivés. Elles avaient pour objectif la production électrolytique des matières colorantes de la série de l'aniline. Bien que les réactions observées pendant l'électrolyse n'aient reçu par elles-mêmes aucune explication précise, les résultats obtenus par l'auteur n'en constituent pas moins autant de faits dont l'importance pratique est loin d'être négligeable. Ces résultats ont été résumés par Goppelsrœder dans une brochure ayant pour titre : *Farbelektrochemische Mitteilungen* (Mulhouse, 1889).

Ss l'on traite par le courant électrique une solution aqueuse d'aniline, acide ou neutre, il se forme au pôle positif diverses matières colorantes, entre autres du noir d'aniline $C^{24}H^{24}Az^4Cl$. Les sels de toluidine, de méthylaniline, de diphénylamine, de ditolylamine et de phényltolylamine donnent également des matières colorantes à l'anode.

Les sels de naphtylamine donnent du violet de naphtylamine.

En électrolysant l'anthraquinone en dissolution dans la potasse caustique, Goppelsrœder est parvenu à obtenir l'alizarine.

Toutes ces réactions sont produites par l'oxygène électrolytique. Il serait d'ailleurs impossible d'entrer dans le détail des expériences de Goppelsrœder sans sortir du cadre que je me suis fixé. Je me bornerai à quelques indications bibliographiques :

Mémoire N° 1 (10). — Production du noir d'aniline.

Mémoire N° 2 (11). — Electrolyse de l'aniline en maintenant un excès d'aniline dans l'électrolyte. — Electrolyse de la toluidine. — Electrolyse de l'aniline en mélange avec les isomères de la toluidine.

---

(1) *Chem. Ber.*, III, 296. — (2) *Iahr. f. chem.*, 1871, p. 631. — (3) *Lieb. Ann.*, CCLXXIV, 67. — (4) *Chem. Ber.*, VII, 1051. — (5) *Iahr. f. chem.*, 1866, p. 87. — (6) *Lieb. Ann.*, CCLXXIV, 67. — (7) *Iahr. f. chem.*, 1884, p. 272. — (8) *Ann. d. R. Acad. d. Sc. d. Torino*, XXXIX, p. 4. — (9) *Ding. Polyt. J.*, CCXXI, p. 75; CCXXXIII, p. 317; DCXXIV, p. 234, 92, 209. — (10) *Ding. Polyt. J.*, CCXXI, 75. — (11) *Ding. Pol. J.*, CCXXIII, 317.

Mémoire N° 3 (1). — Electrolyse des sels d'aniline et de toluidine en présence de nitrate, de nitrite ou de chlorate de potasse en solution aqueuse.

Mémoire N° 4 (2). — Electrolyse des sels de méthylaniline. — Electrolyse des sels de diphénylamine. — Electrolyse des sels de méthyldiphénylamine. — Electrolyse du phénol. — Electrolyse des sels de naphtylamine.

Mémoire N° 5 (3). — Transformation de l'anthraquinone en alizarine par électrolyse d'un mélange d'anthraquinone et de potasse caustique.

Réduction électrolytique des corps nitrés

La réduction électrolytique des composés nitrés fournit, en général, des composés azoïques, hydrazoïques et amidés. Ainsi, Kendall (4) a préparé l'aniline en partant de la nitrobenzine; Elbs (5) et Hæussermann (6) ont préparé les produits normaux de réduction du nitrophénol. En opérant en solution acide ou alcaline, ils ont obtenu des dérivés azoxy, azo, amido et hydrazo.

Gattermann et Koppert (7) ont préparé l'acide p-amidophénolsulfonique par réduction électrolytique de l'acide nitrobenzinesulfonique en solution dans l'acide sulfurique moyennement concentré.

La réduction de la nitrobenzine en solution dans l'acide sulfurique concentré a fourni à Noyes et Clément (8) l'acide p–amidophénolsulfonique. En faisant varier les conditions de l'expérience, Gattermann (9) a obtenu directement le p-amidophénol. Il explique ce fait par la formation intermédiaire de phénylhydroxylamine, qui, par une réduction ultérieure, fournit le p–amidophénol.

En opérant d'une façon analogue, le même auteur (10) a obtenu :

1° Un acide amidocrésolmonosulfonique, en partant de l'o-nitrotoluène;
2° L'o-p-diamidophénol, en partant du m–dinitrobenzène;
3° Le diamidocrésol, en partant de l'o-p-dinitrotoluène;
4° L'o–p–diamidophénol, en partant de la m–nitraniline;
5° Un diamidocrésol, en partant de l'o-nitro-p-toluidine;
6° Le même diamidocrésol, en partant de la p–nitro-o-toluidine.
7° Un acide amidosalicylique, en partant de l'acide m–nitrobenzoïque;
8° Un acide amido–crésylique en partant de l'acide m-nitro-p-toluylique;
9° Un acide oxyamidé en partant de l'acide nitrotéréphtalique;
10° Un acide oxyamidé correspondant à l'acide nitro-isophtalique;
11° Un acide amidonaphtolsulfonique en partant de l'acide α_1 — α_3 nitronaphtalinesulfonique.

Toutes ces électrolyses ont été faites en solution sulfurique concentrée. Elles sont caractérisées par la réduction complète des groupes nitrés en groupes amidés. De plus, un groupe hydroxyle (parfois même aussi un groupe sulfo) se fixe en position para à l'un des groupes amidés.

Toutefois, le p-nitrotoluène se comporte différemment. Le produit de la réaction électrolytique a pour formule $C^{14}H^{14}Az^2O^2$. Cette formule suppose la formation d'une tolylhydroxylamine, puis d'alcool amidobenzylique qui, sous l'action de l'acide sulfurique, se condense avec une autre molécule de nitrotoluène en même temps qu'il se sépare une molécule d'eau (11) :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^2OH\\AzH^2\end{matrix}\right. + C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\end{matrix}\right. = C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^2\\AzH^2\end{matrix}\right>C^6H^3\left<\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Dans une troisième publication (12), Gattermann a étendu cette réaction à un grand nombre d'autres corps dont l'énumération m'entraînerait trop loin. Le caractère de la réaction reste constamment le même. J'ajouterai que la fabrication électrolytique des corps étudiés par Gattermann a fait l'objet de deux brevets principaux et de quelques certificats d'addition (13).

Il me faut cependant mentionner encore le procédé imaginé par Straub (14), et permettant d'obtenir les dérivés hydrazo en partant des hydrocarbures nitrés. Le principe de cette méthode consiste dans le choix judicieux d'un solvant qui, étant capable de dissoudre tous les produits secondaires de la réaction, permet au contraire une séparation facile des dérivés hydrazo, et, par suite, la suppression de l'action galvanique sur ceux-ci. Dans ce but, Straub soumet à l'action réductrice du courant les hydrocarbures nitrés maintenus en dissolution dans un véhicule rendu conducteur par une addition de potasse caustique. La quantité de liquide employée doit suffire à dissoudre les dérivés azo et azoxy correspondant aux carbures nitrés soumis à l'électrolyse.

(1) *Ding. Pol. J.*, CCXXIII, 634. — (2) *Ding. Pol. J.*, CCXXIV, 92. — (3) *Ding. Pol. J.*, CCXXIV, 209. — (4) D. R. P., 21131. — (5) *Jour. prakt Chem.*, XLIX, p. 39. — (6) *Chem. Zeit.*, XVII, 129, 209. — (7) *Chem. Zeit.*, XVII, 210. — (8) *Chem. Ber.*, XXVI, 990 — (9) *Chem. Ber.*, XXVI, 1844. — (10) *Chem. Ber.*, XXVII, 1929. — (11) *Chem. Ber.*, XXVI, 2810. — (12) *Chem. Ber.*, XXVII, 1927. — (13) D. R. P., 75260. — (14) D. R. P., 79731.

Electrolyse des alcaloïdes (1)

Opium. — Lorsqu'on soumet l'opium à l'électrolyse, l'acide se porte à la cathode et la base à l'anode. On retrouve donc au pôle positif de l'acide méconique (acide oxypyronedicarbonique), et au pôle négatif de la morphine $C^{17}H^{17}AzO(OH)^2$. Bourgoin a cependant constaté qu'en fait la réaction n'est pas aussi simple, et qu'elle est toujours accompagnée de phénomènes secondaires.

Atropine. — L'atropine a pour formule $C^{17}H^{23}AzO^3$. Lorsqu'on électrolyse son sulfate neutre, il se dépose peu à peu à la cathode de l'atropine cristallisée, tandis qu'à l'anode il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'azote.

Le sulfate acide se comporte d'une façon analogue ; mais le dégagement d'azote n'a pas été observé pendant son électrolyse.

Brucine. — La brucine a pour formule $C^{21}H^{22}Az^2O^4$. Par l'électrolyse, son sulfate neutre se décompose et la liqueur se colore en rouge. Au pôle négatif il se dégage de l'hydrogène, tandis que l'oxygène qui se dégage au pôle positif est complètement absorbé par la brucine.

Le sulfate acide se comporte d'une façon analogue ; mais la coloration rouge vire au brun. A l'anode il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de l'oxygène.

Strychnine. — La formule de la strychnine est $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. Le sulfate neutre n'est pas sensiblement altéré sous l'action du courant. Il se dégage de l'hydrogène et de l'oxygène, la liqueur se colore en rouge et la cathode se recouvre peu à peu de strychnine cristallisée.

Le sulfate acide se comporte de la même manière ; mais ici, le dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'azote montre que la décomposition est presque complète. Enfin, en solution fortement acide, on n'observe pas de dégagement d'azote.

Codéine. — La codéine est un dérivé méthylé de la morphine : $C^{17}H^{17}AzO(OHOCH^3$. Pendant l'électrolyse du sulfate neutre, il se dégage de l'azote, la solution se colore en brun et il se sépare de la codéine.

Le sulfate acide se décompose d'une façon beaucoup plus énergique, avec dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'azote.

Quinine. — La formule de la quinine est $C^{20}H^{24}Az^2O^2$. Son sulfate neutre et peu conducteur. Son sulfate acide se décompose très énergiquement avec formation d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'azote. La solution se colore en rouge.

Electrolyse du sang

Le sang de chien défibriné a été soumis, par Becquerel, à l'action du courant fourni par trois éléments Daniell, entre deux électrodes de platine. Le sang s'est coloré en brun, et sa réaction est devenue alcaline. Il ne contenait plus ni corpuscules blancs ni corpuscules rouges, et son odeur rappelait celle de la viande putréfiée. L'auteur a retrouvé au pôle positif une forte proportion de corpuscules non décomposés, mais dont la structure était détruite. Avec l'acide nitrique, le bichlorure de mercure et l'acétate de plomb, la liqueur résiduelle donnait un précipité d'albumine.

Electrolyse de l'albumine

La solution d'albumine de Dumas et Prévost, électrolysée dans les mêmes conditions que le sang, donne de l'hydrogène et du métal alcalin au pôle négatif. Au pôle positif on recueille de l'acide acétique et de l'acide phosphorique. Il s'ensuit que l'albumine se coagule à l'électrode négative sous l'action de l'alcali, tandis que la solution reste limpide au pôle positif.

Comme l'a montré Lassaigne, la solution aqueuse d'albumine n'est pas conductrice. Pour l'électrolyser, il faut donc l'additionner d'acides ou de sels métalliques.

Electrolyses et électrosynthèses par courants alternatifs

Avec l'emploi d'un courant alternatif, on a à chaque pôle une série ininterrompue d'oxydations et de réductions successives. Il est donc encore possible, par ce moyen, de réaliser des électrolyses et des électrosynthèses. Tel est le sens général des recherches de Drechsel (2).

Un cas très simple de réduction et d'oxydation simultanées est la déshydratation. L'hypothèse d'après laquelle l'urée se formerait dans l'organisme par une déshydratation du carbamate d'ammoniaque a conduit Drechsel (3) aux expériences suivantes.

On soumet à l'action d'un courant alternatif fourni par quatre ou six éléments de Grove une solution aqueuse de carbamate d'ammoniaque. Les électrodes sont en platine. Il s'y dépose de l'urée. Les réactions hypothétiques seraient les suivantes :

$$1) \quad AzH^2.COOAzH^4 + O = AzH^2.COOAzH^2 + H^2O$$
$$2) \quad AzH^2.COOAzH^2 + 2H = AzH^2.CO.AzH^2 + H^2O$$

---

(1) Tommasi. — *Loc. cit.*, IV, 788.
(2) *Jour. prakt. Chem.*, XXII, 476.
(3) *Jour. prakt. Chem.*, XXII, 476.

ou bien

$$1) \quad AzH^2.COOAzH^2 + H^2 = AzH^2.COAzH^4 + H^2O$$
$$2) \quad AzH^2.COAzH^4 + O = AzH^2.CO.AzH^2 + H^2O.$$

Le fait que les électrodes de platine sont fortement attaquées dans cette opération a suggéré à Gerdes [1] l'idée d'analyser les sels de platine ainsi obtenus. Comme corps principal, il a isolé un composé auquel il donne la formule :

$$CO\begin{cases}OAzH^3 \\ OAzH^3\end{cases}\Big\} Pt \begin{cases}AzH^3AzH^3O \\ AzH^3AzH^3O\end{cases} CO$$

Le chlorure aurait pour formule :

$$\begin{matrix}ClAzH^3 \\ ClAzH^3\end{matrix} > Pt < \begin{matrix}AzH^3AzH^3Cl \\ AzH^3AzH^3Cl\end{matrix} \quad PtCl^2 + 2H^2O.$$

Le même auteur a également analysé le nitrate et le sulfate correspondants.

En poursuivant ses recherches [2], Drechsel a observé qu'en opérant l'électrolyse en solution alcaline, on retrouve du platine dans la solution résiduelle. Le cuivre, employé comme électrode, se comporte comme le platine. Le plomb s'attaque moins, l'or très peu, le palladium pas du tout.

La formation d'acide phénolsulfonique dans l'organisme est également attribuée à une déshydratation. Voici, à ce sujet, une autre expérience de Drechsel.

L'auteur a mélangé ensemble une solution saturée de bicarbonate de magnésie et une solution de sulfate de magnésie à volumes égaux. Le tout a été saturé d'acide phénique commercial. Ce mélange, soumis pendant trente heures à l'action d'un courant alternatif entre deux électrodes de platine, a donné les produits suivants : p-diphénol, pyrocatéchine, hydroquinone, acide phénolsulfonique, acide oxalique, acide formique, acide succinique, acide malonique (?), acide n-valérianique (?) et acide n-butyrique (?).

La formation d'acide phénolsulfonique s'expliquerait, d'après Drechsel, par les deux réactions suivantes :

$$1) \quad C^6H^5.OH + OHSO^3H + O = C^6H^5.OOSO^3H + H^2O$$
$$2) \quad C^6H^5.OOSO^3H + H^2 = C^6H^5.OSO^3H + H^2O.$$

Drechsel [3] a également soumis à l'action du courant alternatif l'acide caproïque normal. La solution employée contenait, pour 3 litres, 200 grammes d'acide caproïque à l'état de sel de magnésie, et était en outre saturée de bicarbonate de magnésie. Les électrodes étaient en platine. A la fin de l'expérience, la solution renfermait les corps suivants : acide valérianique, acide butyrique, acide oxalique, acide succinique, acide oxycaproïque, acide glutarique.

Dans un travail ultérieur sur l'électrolyse du phénol au moyen du courant alternatif, Drechsel [4] a obtenu, outre l'acide sulfophénylique et des acides gras, un corps huileux qu'il a reconnu comme étant l'hydrophénokétone :

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^2 & & CO \\ CH^2 & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

et dont il a préparé la combinaison avec la phénylhydrazine. Drechsel considère l'hydrophénokétone comme la substance mère des acides gras qui se forment dans l'électrolyse du phénol. D'après lui, l'hydrophénokétone, en fixant de l'eau, donnerait l'acide caproïque qui se dédoublerait à son tour en d'autres acides gras.

(1) *Jour. prakt. Chem.*, XXIII, 257.
(2) *Jour. prakt. Chem.*, XXIX, 229.
(3) *Jour. prakt. Chem.*, XXXIV, 135.
(4) *Jour. prakt. Chem.*, XXXVIII, 65.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'IMPRESSION ET LA TEINTURE

Par **M. Ch. Gassmann.**

C'est certainement vers la teinture et l'impression que convergent tous les efforts tentés dans le perfectionnement des matières colorantes. C'est l'ensemble de ces deux branches qui a donné un si vigoureux essor à l'industrie chimique, et l'on peut bien dire que les autres industries n'ont contribué en aucune mesure comparable au grand édifice scientifique érigé par les chimistes de ce siècle.

Rien n'impose une classification dans le sujet que nous nous proposons d'aborder ; pourtant nous nous tournerons avant tout vers la genèse des matières colorantes sur fibre.

Les premières applications de ce principe sont dues certainement à la production du noir d'aniline. C'est un sujet trop courant dans le public pour que nous puissions nous y arrêter. Il y a à peine deux ans, un brevet allemand avait été demandé pour l'application des sulfocyanates dans la production des noirs-vapeurs, alors que l'industrie de l'impression emploie depuis bien longtemps ce procédé qui régularise le développement. Cette demande a été rejetée.

Quant à la constitution du noir d'aniline, aucun progrès n'est à signaler. A part cela, un sujet fort intéressant s'imposait à l'industrie tributaire du noir d'aniline. Le noir vapeur à base de chlorate-ferrocyanure se réservant aisément par des corps alcalins, le β-naphtolate alcalin devait former réserve sous un noir de foulardage ; la pièce développée ensuite par un court vaporisage s'était bien réservée ; toutefois, les conditions dans lesquelles le β-naphtol y était fixé se trouvaient être tellement mauvaises, qu'au développement ultérieur par un passage en sel diazoïque, on ne pouvait observer qu'à peine une légère coloration. Le fait pourtant que β-naphtol, même finement divisé, copule avec les diazoïques, était bien connu et constaté. Je citerai comme exemple la copulation des diazosafranines avec le β-naphtol libre. Je prévois le cas de la copulation avec le β-naphtol libre, puisqu'il se peut bien que le noir ait dégagé de l'acide pendant le développement au vaporisage. Même l'addition d'un dissolvant n'a pas rendu de services appréciables, quoique j'aie pu constater (1) que les solutions de β-naphtol dans l'acétine étaient un excellent élément de copulation, même en bain acide.

Un progrès paraît avoir été réalisé dans cette voie par MM. H. Schweitzer et E. N. Dickerson (2) qui impriment un mélange d'une nitrosamine, de β-naphtolate et d'oxyde de zinc sur un noir foulardé non développé, et finissent de la manière courante. La couleur azoïque se forme, tandis que l'oxyde de zinc réserve le noir qui ne se développe qu'au vaporisage. Rappelons que la nitrosamine, dont un exemple, la paranitrobenzènenitrosamine, est contenue dans la couleur à l'état de sel alcalin

$$O^2Az - C^6H^4.Az\begin{cases} AzO \\ Na \end{cases} \quad \text{ou} \quad O^2Az - C^6H^4Az = AzO^2Na$$

D'après Schraub et Schmidt — D'après Bamberger

ne se transforme en corps copulant que sous l'influence d'un acide ou de vapeurs acides quelconques ; à cet état, alors, la copulation se fait, donnant dans le cas de la nitrobenzènenitrosamine et du β-naphtol le rouge de paranitraniline, le paranitrobenzènazo-β-naphtol bien connu. Cette méthode ne permet du reste qu'un jeu de couleurs assez peu varié, parce qu'au point de vue industriel, le commerce n'a lancé que la nitrosamine dérivée de la paranitraniline, et que la réaction qui donne lieu à leur naissance n'est facile à appliquer qu'à ces dérivés simples. (Rappelons qu'on les obtient par transposition alcaline des sels de diazonium).

Néanmoins, vu la quantité de phénols qu'on pourrait appliquer au procédé de réserve à la nitrosamine, le nombre de combinaisons pourrait être augmenté aisément en choisissant toujours le phénol de manière à obtenir, par copulation, des colorants orthoxyazoïques ; tel est le cas du paracrésol et surtout du naptacétol de Witt (paracétylamino-α-naphtol), que nous étudierons plus loin.

La voie naturelle des faits nous mène vers le domaine des :

Couleurs azoïques produites sur fibre. — C'est une découverte bien intéressante que fît Green en développant la primuline sur fibre de coton. Comme nous le savons, cette base (4) qui correspond peut-être à la constitution

CH³ — S — C² — Az = C — Az = C — SO³H — AzH²
Az — S¹ — S

(1) Ch. Gassmann et George. — *Monit*, 1897, p. 703. — (2) *Moniteur*, Brevet. 11 087, 1897, p. 160. — (3) Voir *Monit. Scient.*, 1898, p. 28 et 29. — (4) Dénommée aussi Auroline (R. Holliday and Sons).

produite par l'action du soufre à 200-280° sur la paratoluidine [1], et sulfonation ultérieure, tire directement sur coton en donnant un jaune serin. Ce jaune se développe par diazotation et copulation ultérieure avec les phénols et les amines en donnant les nuances les plus diverses.

Pour mémoire, nous revenons sur l'application de la primuline qui, précisément, par la multitude des coloris qu'elle donne, trouve encore un vaste emploi. La teinture se faisant en bain neutre ou alcalin, ou diazote en passant par un bain acide de nitrite sodique, ou d'acide nitreux en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, puis on développe en bain alcalin.

Le développement se fait ainsi en rouge avec β-naphtol, en orangé avec la résorcine, en jaune avec le phénol; avec la benzyl ou l'éthyl β naphtylamine, en bordeaux; avec du sel R (acide β-naphtol 3. 6. disulfonique) en marron ; avec l'acide α_1-naphtol-α_2 sulfonique Neville-Winther, en cramoisi ; enfin en brun, en solution acide, avec la métaphénylènediamine. D'autre part, un brevet de la Badische Anilin und Sodafabrik indique la naphtylènediamine 1 : 8 (α_1 : α_3) et 1 : 8 (α_1 : α_4) comme développateur de la primuline en noir [2]. Il se forme des colorants disazoïques noirs qui repondent aux formules

H^2Az AzH^2 — Az — Az ; Primuline — Az = Az — Primuline

Primuline Az = Az AzH^2 ; AzH^2 — Az = Az — Primuline

Le brevet dont il est question indique de développer 10 kilogrammes de coton teint en primuline et traité subséquemment par l'acide nitreux, avec 0,2 kilogramme de naphtylènediamine dissous dans 150 litres d'eau en remuant pendant une demi-heure. Des deux diamines proposées, c'est le dérivé péri (1 : 8) qui donne les nuances les plus vertes; le ton neutre s'obtiendrait avec le mélange des deux diamines. Si, au lieu de développer le jaune primitif noir diazoté, on le passe en bain acide d'hypochlorite, on obtient un jaune analogue à la chloramine, se distinguant par sa plus grande solidité. Comme on le voit d'après la constitution des azoïques qui se forment, ce sont certainement les couleurs les moins sulfonées, telles que celles développées en β-naphtol, en métaphénylènediamine, en résorcine, en phénol, en éthyl et en benzyl β-naphtylamine, qui sont les plus solides au lavage ; les autres se comportent comme des colorants substantifs solubles et ne peuvent certainement pas être cotées comme jouissant d'une solidité à l'eau. C'est pour cela que la vogue des couleurs « ingrains », c'est-à-dire les couleurs développées comme nous venons de le voir, est passée, d'autant plus que leur solidité à la lumière est loin d'être excellente et que, dans beaucoup d'emplois, malgré leur solidité relative au frottement, les couleurs naphtols les ont détrônées [3]. Peut-être le fait, découvert par la Manufacture lyonnaise, que la primuline, comme tous les colorants directs pour coton, est susceptible d'être développée en jaune par un diazoïque sur fibre en fournissant des nuances très solides au lavage, donnera de nouveau quelque importance à ce produit en teinture. Nous nous y arrèterons plus longuement au chapitre du développement des couleurs directes [4] Rappelons encore l'emploi de la primuline en photographie [5]. On teint l'étoffe qui doit servir de positif en primuline, on diazote en passant par un bain froid d'acide nitreux et on expose sous un négatif ; la diazoprimuline des parties illuminées est détruite sous l'influence de la lumière ; on développe finalement les endroits non attaqués du positif dans un bain de développement quelconque.

Citons encore le fait que la primuline, comme tous les colorants directs, sulfonés ou carboxylés, peut faire office de mordant pour les couleurs basiques, grâce à son groupement sulfonique, à la manière du tannin, caractère qui se révèle aussi dans ses combinaisons de développement. Les nuances résultantes sont approximativement la combinaison de la nuance de la primuline et de celle du colorant basique employé.

De la formation d'azoïques sur la fibre, en partant de la primuline, à l'application de cette réaction à d'autres amines, solubles sous une forme quelconque, il n'y avait qu'un pas à

(1) Green, 1887, *The Dyer* (1887), VII, 101 ; (1888), 8, 54 *J. Soc. Ind.* (1888), VII, 179 ; *J urn Soc. of Dyers and Colourist.*, (1888, IV, 39 ; *Journ. chem. Soc.* (1889), LXV, 227 ; *Ber.*, (1889), XXII, 968 ; Ind (1888 XI. 108. Brevet allem 47102 (Dahl), brevet amér., 415359 (Dahl), brevet allem., 50525 (Bayer), brevet angl 631988 (Bayer. brevets franç, 190535 (Bayer) et 192305 (Dahl) ; v. Schultz, 2e édition 2, 1340 et Friedlaender. 2. 290. 291 ; Kertesz, *Ch. Zeit*, XII, 923, P. Jacobsen, *Ber.*, (1889), 22, 330, Pfitzinger. *Ber*, (1889). XXII. 330 ; L. Gattermann, *Ber.*, (1889), 22 ; 422 ; Pfitzinger et Gattermann, *Ber.*, (1889), XXII, 1063 ; Auschuetz et G. Schultz. *Ber.* (1889), XXII, 580. — (2) Brevet français 26 365, *Monit. scient.* 1898, brevets p. 41 Brevet anglais 2874 de 1897, *Monit. Scient.* 1898. Brevets p. 78. — (3) V. Lehuc, n° 320 ; *Handb*, p. 613 — (4) Brevet français 263365, *Mont. Scient.*, 1898, p. 41. — (5) Green, Cross et Bevan. — Brev. allem., 56606[90], brev. angl., 7453[90] ; *Ber.*, (1890), XXIII, 3131.

faire. Inspiré de cette idée, Holliday (1) proposa le premier l'application de la β-naphtylamine à la réaction diazotante et développante, et obtint ainsi, sur β-naphtol notamment, un rouge. Toutefois, ce n'était pas là la voie dans laquelle il fallait s'engager, vu qu'en teinture les résultats obtenus n'étaient pas très solides au frottement, même en partant de la β-naphtylamine préalablement diazotée. D'autre part, le foulardage préalable en diazo et l'impression ultérieure d'un phénol alcalin ne donnait aucun résultat, à cause de la formation du colorant à la surface du tissu et du coulage qui s'ensuivait. C'est pour cela qu'il a fallu en arriver à intervertir l'ordre des opérations, comme l'ont fait MM. Feer, Horace Kœchlin et Galland. La réaction typique est le plaquage en β-naphtolate de soude, le séchage, qui fixe le naphtolate à l'intérieur de la fibre, et le développement soit en imprimant un corps diazoïque, soit en teignant dans une solution d'un diazo. Ce genre de fabrication a pris un essor énorme, et vient se placer, comme solidité, immédiatement après les couleurs grand teint, bien que, sous beaucoup de rapports, les propriétés de ces colorants ne puissent être atteintes que de loin en loin. Néanmoins, la comparaison avec beaucoup de couleurs basiques met les azoïques, produits de la sorte, au moins au niveau des plus solides, quoique leur désavantage principal, leur manque de solidité au frottement, qui les abaisse au-dessous des couleurs-ingrains (de primuline), les déclasse bien souvent, surtout lorsqu'il s'agit de la teinture en fils, devant servir après coup au tissage multicolore. Toutefois, leur solidité relative à l'alcali, aux acides et au savonnage, et surtout leur prix de revient extrêmement bas les mettent à la disposition d'une foule de genres de fabrications, où l'application du grand teint serait onéreuse. On peut bien appliquer également des corps diazoïques sulfonés à cette méthode classique ; mais il ne faut pas perdre de vue que, seuls, ceux dérivés des paradiamines, comme par exemple, l'acide benzidine orthomonosulfonique, (parce qu'ils donnent des colorants substantifs par combinaison), fournissent des nuances plus ou moins solides au lavage. Les dérivés de l'acide sulfanilique, par exemple, s'enlèvent de la façon la plus élémentaire par un simple lavage, ce qui n'est pas étonnant, puisque dans le cas de l'emploi du β-naphtol, on se trouve en présence d'orangé qui n'a aucune affinité pour le coton. De la même manière que l'acide benzidine monosulfonique se comportent ses homologues et analogues substitués en ortho par rapport aux groupements aminiques. Rappelons qu'il n'y a que les dérivés *non substitués* en méta par rapport au radical aminique et ceux où cette substitution, si elle existait quand même, formerait un noyau entre les deux radicaux benziniques à la façon du diaminocarbazol (formule ci-jointe), qui tirent bien sur coton sans mordant ; et, par conséquent, c'est parmi ceux-ci qu'il faut choisir des sujets devant donner des composés azoïques bien fixes. L'avantage de l'emploi de corps sulfonés est l'obtention d'une *assez bonne solidité au frottement*, ce qui est dû à l'introduction du groupe sulfonique. Par contre, leur solidité au lavage est toujours moins bonne (2). Certainement, l'application des couleurs « à glace », comme on les dénomme, a pris rapidement un grand essor ; n'oublions pourtant pas que le manque d'habitude qu'ont les teinturiers et les imprimeurs dans la manière de diazoter exactement, ainsi que l'emploi de la glace, quelquefois onéreux pour beaucoup de pays chauds, ont enrayé notablement au début l'extension des couleurs naphtols. Vient ensuite le fait qu'on ne disposait que d'un nombre assez restreint de nuances.

— AzH —

AzH^2 AzH^2

Un premier pas a été fait dans ce sens lors de la publication de la méthode de diazotation de la paranitraniline sans glace, fruit d'efforts multiples que nous devons surtout à l'initiative de la Clayton Aniline C° (3). D'après leurs données, et elles se confirment bien en pratique, on prépare une solution de chlorhydrate de paranitraniline dans l'eau en présence d'un excès de deux molécules d'acide chlorhydrique, la paranitraniline y étant à la concentration d'environ 15-20 grammes par litre, puis on y verse d'un coup, en agitant vivement, un excès de nitrite sodique ; on remue bien et on neutralise la solution, au fur et à mesure de l'emploi, par de l'acétate sodique. L'emploi de ce corps, qui est à peu près général pour la neutralisation des diazoïques, pourrait certainement être remplacé par celui de carbonate de soude, à la condition de calculer celui-ci de manière à ne le transformer qu'en bicarbonate ; néanmoins, les solutions diazoïques ne font qu'y perdre de leur stabilité. La neutralisation avec de la craie finement pulvérisée a des avantages de prix également ; toutefois, comme avec le carbonate sodique, lorsqu'on veut tirer parti de toute son alcalinité, on se trouve en présence d'une mousse provoquant des taches.

Comme nous le savons, ce n'est que depuis l'introduction de la paranitraniline absolument pure dans le commerce que s'est généralisé son emploi dans la pratique du coloriste, une trace d'orthonitraniline (ou du dérivé méta) la jaunissant en donnant des orangés. Dans cette direction, ce sont surtout la Clayton Aniline C° et la Manufacture lyonnaise (celle-ci la première) qui ont le plus contribué à perfectionner l'industrie des paranitranilines pures ; ce sont les paranitrani-

(1) Brevet anglais 16156 de 1889. Thomas Holliday.
(2) Observations inédites de l'auteur.
(3) Voir leur brochure : le rouge de paranitraniline.

lines XF (Clayton) et M (Cassella et Manufacture lyonnaise). (Voir les carnets d'échantillons de ces maisons). Malgré tout, les nuances obtenues à l'aide de la paranitraniline étaient encore trop jaunes, et les efforts se sont toujours portés sur nombre de modifications. Rappelons que les Farbwerke vorm. Meister Lucius-Brüning avaient tenté de remplacer la paranitraniline par la nitrophénétidine. Celle-ci avait deux inconvénients : le premier d'être très coûteuse, et le second d'être d'une diazotation assez difficile, vu son état granuleux.

Par contre, on a trouvé que les conditions du bleutage du rouge se réalisaient parfaitement en englobant dans le paranitro-benzènazo-β-naphtol certains colorants azoïques sulfonés, solubles à l'état ordinaire, ou carboxylés, moins résistants au savonnage, comme le paranitrobenzène-azo-acide β-naphtolmonosulfonique, et, dans le cas des bleus de dianisidine, le dianisidine diazo-acide-β-oxynaphtoïque. C'est à l'état de faible proportion qu'on mélange ces acides dérivés du β-naphtol au β-naphtolate de soude ; on plaque avec la préparation ainsi obtenue et on finit de la manière ordinaire en imprimant le diazoïque ou en passant en bain de teinture le contenant. Parmi les mélanges vendus ainsi, citons les naphtols R et D, le premier contenant probablement l'acide β-naphtolsulfonique F [1], le second de l'acide-β-oxynaphtoïque PF 216°. Pour rouge, c'est la marque R, pour bleu la marque B qu'on recommande. En particulier, on a mis dans le commerce des sels pour nuançages qui ne sont autre chose que des acides naphtol-sulfoniques ou carboxylés. Citons, entre autres, le sel pour nuançage Cassella[2], (acide β-naphtolsulfonique 2 : 7) le sel pour bleu G [3], qui donne de très beaux rouges bleuâtres, et en général des tons bien plus purs et plus bleus que le β-naphtol seul. Un mode d'emploi qui fournit de bons résultats consiste à faire, pour des nuances moyennes, le bain de naphtol suivant :

Dissoudre.	2,250 kg. soude caustique 38° Bé 2,250 kg. β-napthol pur 0,250 kg sel pour bleu G. 50 litres d'eau bouillante, ajouter après dissolution 48 litres d'eau froide.

On copule ensuite avec un diazoïque quelconque par teinture ou par impression (v. plus bas).

Les rouges de paranitraniline obtenus à l'aide de cette préparation sont d'un ton bleuâtre très beau.

Nous devons remarquer en outre, que l'obtention de nuances franches dépend certainement de la pureté du β-naphtol ; les moindres traces d'α-naphtol ternissent les colorants insolubles d'une façon remarquable : disons, sous ce rapport, que jusqu'à présent le β-naphtol Levinstein [4] paraît être l'un des meilleurs à côté du β-naphtol chimiquement pur de la maison Lansdhoff-Meyer.

Nous sommes à une époque où l'on demande avant tout le bon marché ; c'est cet élément moteur qui a, certes, donné la plus forte impulsion au développement des couleurs préparées sur fibre. Sans parler des perfectionnements apportés à la production de sels diazoïques et à leur stabilisation, il me semble naturel d'insister avant tout sur la valeur tinctoriale des amines et naphtols employés. Comme nous le savons, c'est principalement au β-naphtol qu'on a demandé de belles nuances à bas prix ; nous avons remarqué avec beaucoup d'intérêt que ces dernières années nous ont donné toute une série de perfectionnements au point de vue de la pureté, ou du moins de la beauté des nuances obtenues avec les phénols naphtaliques. Si l'on a dû avoir recours à tant de travaux, c'est certes parce que la pureté du rouge de paranitraniline dépend en beaucoup de points et de celle de l'amine employée et de celle du naphtol choisi.

Nous sommes heureux de voir que le nombre des amines qu'on a essayées pour la production de colorants azoïques sur la fibre a un peu augmenté.

Jusqu'à ces trois dernières années, nous avions comme terme ultime de nuances obtenues par voie de copulation sur fibre dans le sens des couleurs du spectre solaire, le violet-prune de dianisidine. On savait déjà, par les brevets Bayer, que les benzoazurines virent au bleu-vert par un simple passage en bain de sulfate de cuivre bouillant (tandis que la β-naphtylamine-azo-β-naphtol vire au cachou clair dans les mêmes circonstances). Se basant sur ces travaux, Bloch et Schwartz ont préparé un prune de dianisidine en présence de chlorure de cuivre. Toutefois, ils ont trouvé immédiatement que la nuance bleu-vert ne pouvait être obtenue que par un savonnage ultérieur énergique, et que la tonalité verte augmentait en raison de la durée du savonnage et de la température du bain de savon.

On prépare, par conséquent, le tissu en β-naptholate de soude, de préférence en présence d'un corps naphtolique bleuissant déjà la nuance par lui-même ; on sèche et on imprime une couleur composée d'un sel de tétrazodiphénoléther et de chlorure de cuivre, on sèche, on passe de préférence en carbonate sodique, puis on savonne énergiquement pendant vingt minutes à 65°.

(1) Meister. — Brevet français, 245225.
(2) *Manufacture lyonnaise de matières colorantes.*
(3) *Société française de couleurs d'aniline*, E. Ruch et Cie.
(4) Communication du Dr. Louis de Soldberger.

70° C. en bain de savon à 2-3 %₀ ; on lave. Les bleus obtenus sont très beaux ; mais leur principal défaut est leur manque de solidité aux acides et à la sueur.

Suivons la pièce dans ses péripéties à travers la machine à imprimer et considérons les opérations qui se suivent. Au moment de l'impression, la couleur se développe en violet et n'est ternie que par la nuance du chlorure cuivrique qui se trouve en présence. Si nous continuons nos observations, nous remarquons que rien ne change jusqu'au passage en bain de carbonate ; la nuance vire un peu vers le bleu-noir. La formation de carbonate cuivrique à basse température n'a été que partielle, et le grand rôle du sel alcalin a été de terminer la copulation, quoique, à mon avis, on puisse s'en passer. Nous arrivons au bain de savon : la nuance se transforme peu à peu en bleu-vert et le blanc gagne en beauté grâce au savonnage. Nous pouvons admettre la formation d'un oléate de cuivre vert qui forme du bleu-vert avec le prune existant. Comme contre-épreuve, essayons de verdir le prune de dianisidine formé sur la fibre, par un passage subséquent en bain de sulfate de cuivre ; les résultats seront absolument nuls au point de vue du virement de la nuance au vert.

On a cherché à obtenir des bleu-verts de dianisidine plus stables aux acides, et l'on s'est servi dans ce but de la réduction des bichromates par la fibre. A cet effet, on imprime une couleur contenant un sel de tétrazodiphénoléther, du chlorure de cuivre et un bichromate ; on vaporise une minute au petit Mather et Platt, on savonne comme pour tous les bleus verdâtres de dianisidine. Le vaporisage par lui-même noircit et verdit à la fois le bleu de dianisidine ; le bichromate est réduit partiellement aux dépens de la fibre et fournit de l'oxyde de chrome, qui est un élément verdissant. Nous verrons plus bas, parmi les applications des corps diazoïques stables, quelques exemples illustrant ce qui vient d'être dit.

On a évidemment cherché à se passer de la préparation plus ou moins délicate des corps diazoïques, et, à cet effet, on a essayé de fusionner la préparation intermédiaire du diazo avec la copulation même.

Parmi toutes les méthodes essayées, nous citerons la seule qui ait paru avoir un intérêt pratique, quoique les espérances qu'elle avait primitivement données ne se soient pas réalisées. Le brevet allemand 85019 des Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning prescrit de passer le coton en un mélange de β-naphtolate de sodium, de sulforicinate de soude [1] et de nitrite, de sécher et d'imprimer ensuite avec une couleur contenant du chlorhydrate de dianisidine, de l'acide acétique, de l'acide tartrique et du chlorure cuivrique ; on finit comme dans le procédé Bloch et Schwartz. Les prescriptions des Farbwerke Meister portaient les indications suivantes :

Bain de β-naphtol	30 gr. β-napthol
	50 cc. de soude caustique à 22° Bé
	120 gr. de sulforicinate d'ammonium
	100 cc. de solution de nitrite de soude 145 : 1 000
	700 cc. d'eau

Couleur d'impression :

16,6 gr. de sel de dianisidine	5 gr. d'acide tartrique
400 cc. d'eau	500 gr. d'épaississant acétique A
60 gr. d'acide acétique à 8° Bé	36 cc. de chlorure cuivrique à 22° Bé

Epaississant A :

Faire cuire.	2,100 kg. de farine de blé
	4 500 kg. d'eau
	0.450 kg. d'acide acétique à 8° Bé
Ajouter ensuite	3 litres d'eau adragante à 60 : 1 000
Mis à.	10 litres

Lors de l'impression, l'acide nitreux produit par l'action de l'acide acétique sur le nitrite diazote la dianisidine qui alors, à cet état, copule immédiatement avec le β-naphtol en produisant le violet de dianisidine ; celui-ci se convertit en bleu-vert si l'on suit le procédé classique du savonnage. Cette méthode, malgré sa simplicité apparente, n'a obtenu aucun succès industriel, et si nous nous en demandons la raison, un simple coup d'œil théorique suffira pour nous rendre compte de ses défauts. Comme nous le savons, la dianisidine, comme la plupart des amines, ne se diazote bien que lorsqu'on travaille en présence d'un excès d'acide fort ; or, l'acide acétique, pas plus que l'acide tartrique, ne se trouvent dans ce cas, et ce sont là des conditions qui permettront certainement une formation aisée de corps diazoamidés. C'est effectivement ce qui se passe, et, comme conséquence, on observe une impureté de la nuance et une certaine sensibilité du mélange des corps formés. En outre, la transformation n'est pas uniforme, et la régularité des résultats en souffre forcément.

J'ai également fait quelques recherches dans cette voie, et, quoique les résultats n'aient pas été bien fructueux, j'en dirai quelques mots. Partant du principe d'un foulardage en nitrite

(1) L'introduction de sulforicinate ou d'une huile soluble dans la préparation naphtolique est due à M. Robert Holliday (brevet anglais 20.054 de 1889). C'est l'huile qui communique le reflet aux couleurs azoïques préparées sur fibre.

β-naphtol, j'ai essayé d'imprimer des couleurs contenant un sel d'α ou de β-naphtylamine ; tout ce que j'ai pu obtenir était la formation de nuances orangées, virant au brun avec les acides ; dans ce cas, c'étaient donc surtout des aminoazonaphtalènes qui s'étaient formés.

J'ai encore fait une série d'essais dans le but de me dispenser du passage préalable en β-naphtolate alcalin, onéreux pour les raisons qui suivent.

A cet effet, j'ai fait deux séries d'expériences. La première consistait en une préparation du tissu en nitrite alcalin à 200 grammes par litre, séchage subséquent et impression d'un mélange équimoléculaire de β-naphtol et de β ou α-naphtylamine en solution dans l'acétine (à 20 °/₀ de corps solide), suivant la formule :

200 gr. solution de β-naphtylamine-β-naphtol dans l'acétane (20 °/₀ de corps solide)
800 gr. épaississant (de préférence de la gomme)

On sèche et on passe ensuite en acide chlorhydrique dilué.

La seconde série d'expériences était caractérisée par un essai de réduction du nombre des opérations. A cet effet, on imprimait la couleur précitée, puis on passait en bain d'acide nitreux, préparé en acidulant fortement une solution de nitrite de soude. Dans les deux cas, les résultats sont mauvais, les nuances obtenues sont trop orangées ou brunâtres, grâce à la formation excessive d'amidoazoïques.

J'avais essayé la production des colorants azoïques sur la fibre, d'après les réactions indiquées en tenant compte des inconvénients que présentent les systèmes actuels, et en voulant éviter d'abord la production préalable des corps diazoïques, ensuite les inconvénients du passage en β-naphtolate alcalin. Le fait que le β-naphtolate s'oxyde en solution alcaline en présence de l'oxygène de l'air est bien connu ; il se manifeste surtout lorsque la surface oxydable est relativement grande, comme c'est le cas pour les tissus préparés en β-naphtolate ; sous l'influence de l'air, et surtout de la lumière, le tissu imprégné de la sorte jaunit rapidement, et, à la copulation subséquente, les nuances obtenues diminuent d'intensité et de vivacité en raison de la progression de la coloration jaune du tissu naphtolé (¹).

Par ce fait même, on ne pouvait préparer à l'avance le tissu en β-naphtol et c'est le mérite de Lauber et Caberti d'avoir obvié à cet inconvénient en ajoutant au β-naphtolate une substance plus oxydable, sans être cependant réductrice pour le corps diazoïque mis ensuite en présence du β-naphtol Le seul produit qui remplisse ces conditions est représenté par l'oxyde antimonieux, et la préparation de β-naphtol et d'oxyde antimonieux a été présentée dans le commerce sous le nom de naphtol LC par les Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. Aujourd'hui l'imprimeur prépare lui-même son β-naphtolate LC en ajoutant une solution d'un sel antimonieux au mélange de β-naphtol et d'alcali.

Les propriétés du mélange Lauber-Caberti paraissent s'être confirmées ; d'après Roemer, des écheveaux imprégnés avec ce mélange ne brunissent même pas après une exposition de quinze jours, et le rouge développé alors par un passage ultérieur en bain de paranitraniline diazotée est aussi vif que s'il avait été produit sur du coton passé fraîchement en β-naphtolate (²).

Dans la série des aminonaphtols nous trouvons un autre représentant très intéressant : c'est le naphtacétol de M. Witt. Quoiqu'il ne soit pas rentré jusqu'à présent dans la pratique, nous l'examinerons avec attention. Le naphtacétol, ou paraacétylamino-α-naphtol, est obtenu par acétylation partielle du paramino-α-naphtol (³). Sa constitution est donc exprimée par le schéma suivant :

OH
AzHCOCH³

Il est donc le pendant de l'acide α-naphtol-α-sulfonique Neville-Winther, et, comme celui-ci, il engendre sur la fibre des nuances bleutées remarquablement belles. C'est ainsi qu'on obtient avec le naphtacétol et le chlorure de diazobenzène un beau ponceau ; avec le paranitrodiazobenzène (paranitraniline diazotée) un rouge très bleuâtre ; avec le tétrazodianisol un bleu violacé de la nuance de la benzoazurine R ; avec le β-diazonaphtalène un rouge bleuâtre, et avec l'α-diazonaphtaline un grenat bleuté. Remarquons ici la différence qui existe entre les colorants dérivés du naphtacétol et de l'α-naphtol ; ces derniers sont des bruns jaunâtres ou bleuâtres, selon le composant employé, et sensibles à l'alcali. Dans le même ordre d'idées, on avait aussi essayé d'éthérifier le groupe sulfonique de l'acide α-naphtol-α-sulfonique Neville-Winther (1 : 4), dans le but d'avoir un phénol copulant en ortho et donnant des nuances aussi belles que celle de cet acide naphtol sulfonique ; toutefois c'était l'hydroxyle et non le groupe sulfonique qui s'était éthérifié, et le produit résultant ne se combinait plus aux diazoïques. Remarquons encore que les colorants dérivés du naphtacétol ont la formule générale :

OH
— Az² — R
AzHCOCH³

(1) L'addition de glucose au naphtol, préconisée dans plusieurs recettes, n'a d'autre but que de détruire les diazoïques (J. Brandt : *Soc. ind. Mulhouse*, 12 janvier 1898 ; *Monit. Scient.*, 1898, p. 232).
(2) Roemer. — *Faerberzeitung*, 1895, 196, p. 425.
(3) Brevet anglais 20676 de 1896, *Monit. Scient.* 1898, brevets, p. 68.

Pratiquement, le naphtacétol peut être employé selon la formule suivante :

Dissoudre 25 gr. de naptacétol dans { 25 gr. de soude caustique à 38° Bé
440 gr. d'eau bouillante
10 gr. de sulforicinate de soude,
500 gr. d'eau. }

Mettre à 1 litre. On y foularde le textile comme dans le naphtolage ordinaire, et on finit de la même manière. Ce qui s'oppose, croyons-nous, à son introduction sérieuse dans l'industrie, c'est son prix élevé, malgré la beauté des nuances qu'il permet d'obtenir.

Sachant que l'acide β-oxynaphtoïque de PF 216° :

— OH
— COOH

fournit, selon les travaux de Fischesser et Pokorny, des nuances bien plus bleuâtres que le β-naphtol dans la formation de couleurs azoïques sur la fibre, on a beaucoup cherché à employer ce corps dans l'industrie. Effectivement, et surtout dans le cas du bleu de dianisidine, cette substitution rend de beaux effets ; toutefois, la présence du carboxyle a une influence dégradante sur la solidité des couleurs obtenues. Il se pourrait d'ailleurs que le naphtol D des Farbwerke fût un mélange de cet acide avec du β-naphtol.

Disons encore quelques mots sur le choix du β-naphtol. Pour des nuances vives, on ne saurait assez recommander une absence complète du dérivé α qui ternit notablement, en fournissant lui-même des grenats et des bruns. Ceux-ci, malgré leur richesse, ont un inconvénient : l'irrégularité de leur formation, qui permet tantôt l'obtention d'un dérivé monoazoïque, tantôt celle d'un disazoïque (1).

Comme autres copulants employés, il faut rappeler que, parmi tous les phénols et amines du commerce, ce sont toujours les naphtols qui fournissent les mono-orthooxyazoïques les plus aptes à être employés tant au point de vue de la régularité des résultats que de la solidité, de la diversité et de la vivacité des nuances. C'est ainsi qu'on peut obtenir avec le β-naphol des orangés, des rouges bleuâtres et jaunâtres, des grenats, des puces et des bleus, tandis que la résorcine ne permet, par contre, que la production de nuances orangées ou brunes.

Remarquons qu'à part les phénols et les naphtols simples, on a préconisé aussi l'emploi des différentes dioxynaphtalines (2) et de certains amidonaphtols (3) comme fonds de foulardage. Si nous comparons les nuances obtenues avec les différentes dioxynaphtalines, nous remarquons que, de toutes celles qui dérivent du β-naphtol et qui donnent des orthoazoïques, c'est le dérivé 2. 3. (formule ci-jointe)

— OH
— OH

qui fait virer le plus les nuances vers le bleu, conformément à ce qu'on a observé avec l'acide β-oxynaphtoïque de structure analogue.

Parmi les autres dioxynaphtalines, nous voyons encore la 2 : 7 dioxynaphtaline qui donne des colorants tirant sur le brun. M. Brandt (4) conclue de ce fait à la formation de disazoïques en considérant la solidité au savon des colorants obtenus de cette manière sur fibre Il faut pourtant se rendre compte de ce fait que la 2 : 7 dioxynaphtaline ne fournit des colorants disazoïques qu'avec la plus grande difficulté, et que l'hydroxyle libre en 7 ne saurait avoir plus d'influence sur la solidité au savon qu'un carboxyle en 2 comme celui de l'acide β-oxynaphtoïque du PF 216°. M. Brandt (4) a étudié également à ce point de vue la paroxyquinoléine qui développe sans acétate de soude.

D'autre part, le même auteur trouve que les colorants produits sur fibre à l'aide de paracrésylol (formule ci-jointe)

OH

CH^3

et donnant des tons jaunes à mode, ne sont pas intéressants, vu la sublimation du colorant sur les objets environnants, fait connu d'ailleurs : les dérivés inférieurs azoïques insolubles de la série benzénique, comme les toluène et xylène-azo-β-naphtol ont été sans emploi pour cette raison. Continuant l'analyse de ce travail (4) nous trouvons cette conclusion que les phénols fournissant des ortho-oxyazoïques seuls sont capables d'engendrer des couleurs solides au savon, fait connu également depuis longtemps. Par contre, nous y remarquons les essais tendant à foncer le grenat d'α-naphtylamine-azo-β-naphtol par addition d'un peu d'α-naphtol au bain de β-naphtol. Ce même auteur obtient, par impression d'une couleur d'α-naphtolate de soude sur un fond de β-naphtol et par développement succédant en tétrazo-diphényle, de belles conversions puces sur fond cramoisi.

Nous ne nous arrêterons pas sur les effets jaunes et bruns obtenus par Goldowski en choisissant comme copulant des matières tannantes. A cet effet, il prépare le coton en tannin-émétique et passe en bain diazoïque de paranitraniline. Nous remarquons surtout le passage en diazoïque

(1) Voir, pour la présence d'α-naphtol dans le β naphtol, le travail de M. Léger, *Mercure Scientifique*, 1898, p. 23.
(2) Manufacture Lyonnaise. F. Cassella et Cie.
(3) Manufacture lyonnaise, L. Cassella et Cie.
(4) J. Brandt : *Soc. ind. Mulhouse*, séance du 12 janvier 1898, *Monit. Scient.* 1898, p. 232.

à 60° C. et ce fait déjà dénote une certaine imperfection du procédé. D'ailleurs MM Kalle et Cie avaient déjà proposé la copulation sur tannin-émétique dans leur brevet allemand DRP 55837.

Toutes les vues générales que nous avons exposées ne nous ont pas encore montré un corps copulant, fournissant un noir avec le paranitrodiazobenzène. Les seuls composés qui se trouvent dans ce cas sont les amidonaphtols. BD et 3B.

Le premier de ces produits sert surtout dans la production de l'article rouge, noir et blanc lorsqu'on imprime l'amido-naphtol à côté du β-naphtol. Cet article est obtenu de la manière suivante : On imprime une couleur pour rouge, à raison de :

250 gr. de β napthol, mélangés avec
250 cc de soude caustique à 40° Bé. On ajoute
375 gr. d'eau bouillante et ensuite
325 gr. d'eau froide ; après dissolut. compl. on ajoute
6,800 kg épaississant N et
2 kg huile pour rouge turc à 30 %.

L'épaississant N que recommande la Manufacture lyonnaise est composé de la façon suivante :

Faire bouillir. . . . . { 0,600 kg. d'amidon
1,900 litre d'eau
2,400 gomme adragante à 65 : 1 000.

Puis, pour le noir, on imprime la couleur :

0,600 kg. d'amidonaphtol BD sont mélangés avec
1 litre soude caustique à 40° Bé ; on ajoute
4 litres d'eau chaude et on fait bouilir avec
3 kg. de british-gum et
1,400 kg épaississant de gomme 1 : 1

Les deux couleurs étant imprimées, on sèche, on passe en solution diazoïque de paranitraniline additionnée de 30 centimètres cubes d'acide acétique par litre, on lave et on savonne. Le passage en paranitraniline diazotée doit être prolongé, et, en tout cas, on fait faire au tissu un certain parcours avant le rinçage, afin de permettre au noir de se développer. Cette opération prend un certain temps, vu que le disazoïque secondaire qui prend naissance selon la formule ci-contre exige un certain temps pour copuler avec la seconde molécule de diazoïque. Ce qui frappe, c'est que malgré les passages des blancs dans le diazo qui brunissent toujours, ceux-ci deviennent assez nets après un savonnage énergique. Un fait qui est surtout intéressant par son multiple emploi dans l'indienne, c'est l'obtention de noir sur fond rouge ou réciproquement. Dans ce cas, l'amidonaphtol est imprimé sur un fond foulardé de β-naphtolate de soude à l'état de couleur acide et réserve partiellement le rouge, c'est-à-dire le β-naphtol.

$C^{10}H^4$—OH, avec Az^2—C_6H_4—AzO^2, AzH^2, Az^2—C_6H_4—AzO^2

Dans ce cas, c'est surtout l'amidonaphtol 3 B qui se recommande, grâce aux nuances bien plus bleues qu'il permet d'obtenir, en comparaison avec les dérivés de l'amidonaphtol BD. La manufacture lyonnaise recommande, pour l'article noir à l'amidonaphtol sur fond β-naphtol, de plaquer en β-naphtolate de soude comme d'ordinaire, puis d'imprimer les couleurs suivantes :

800 gr. amidonaphtol 3B ou 600 gr. amidonaphtol BD dissous dans
2,400 litres d'eau, additionnée de
150 cc. d'acide chlorhydrique à 22° Bé ; ajouter à la solution
660 gr acide tartrique dissous dans
1,500 litres d'eau, faire bouillir avec
3,750 kg de british-gum et
1 kg épaississant de gomme 1 : 1.

Sécher, passer en solution diazoïque de paranitraniline en usant des précautions données en général dans l'application des amidonaphtols. Disons en passant que les orthoamidonaphtols ayant les constitutions indiquées par les formules ci-dessous ne fournissent pas de noirs, et ne donnent par copulation que des monoazoïques bruns. Il en est autrement du 2 : 3 aminonaphtol et des dérivés hétéronucléaires, comme le périamidonaphtol, qui paraissent représentés dans l'industrie par les amidonaphtols de la Manufacture lyonnaise.

OH, AzH² et AzH², OH

Citons encore le nouvel azoïque puce produit par M. Dosne à l'aide de mélanges de noirs à base d'amidonaphtol-paranitraniline et de rouge de β-naphtol-paranitraniline cuivré. Nous le retrouverons plus loin.

(*A suivre*).

MÉTHODE APTE A DÉCELER L'HUILE DE COTON AJOUTÉE MÊME EN TRÈS PETITES PROPORTIONS AUX HUILES COMESTIBLES

Par **MM. M. Tortelli** et **R. Ruggeri**.

Pour constater la présence de l'huile de coton dans l'huile d'olive et les autres huiles comestibles, les méthodes que l'on peut suivre le plus utilement sont celles qui sont fondées sur le principe trouvé par M. Bechi ; c'est à-dire sur la faculté que l'huile de coton possède de réduire le nitrate d'argent en dissolution alcoolique.

Ce principe, et davantage encore le procédé par lequel M. Bechi l'appliquait (1), ont été l'objet de longues polémiques et de nombreuses études expérimentales, jusqu'à ce que ce principe eut été confirmé définitivement, et que le procédé de M. Bechi eut été décrit sous sa forme la plus efficace, grâce aux études soignées de la Commission scientifique nommée en 1886 par le ministère des finances d'Italie (2).

Néanmoins, ceux qui s'occupent de l'analyse des huiles que se présentent aujourd'hui sur les marchés savent que la réaction de M. Bechi, appliquée selon les règles affirmées par cette Commission scientifique, n'est pas tout à fait sûre : car, si elle décèle évidemment l'adjonction de 10 et 15 °/₀ d'huile de coton dans un mélange d'huiles, il arrive cependant assez souvent que l'on trouve des huiles d'olive dont la pureté ne peut être mise en doute, et qui donnent fortement la réaction de Bechi.

Donc, il est arrivé que beaucoup de chimistes — parmi lesquels on peut citer MM. Milliau, Hehner, Stock, Pattinson, Ritsert, Wesson, Bishop et Ingé, — ont cherché à modifier et perfectionner cette méthode.

Parmi les modifications apportées, celle qui, de nos jours, a eu le plus de vogue, est celle de M. Milliau (3). Elle représente, à vrai dire, un progrès : car, en opérant à l'aide du nitrate d'argent non plus, comme M. Bechi, sur l'huile elle-même, mais sur les produits de saponification qui en dérivent, M. Milliau arrive à éliminer la plupart des impuretés et des caractères accidentels qui peuvent se rencontrer dans une huile. Ceux-ci tiennent surtout au sol ou au climat, ou bien à l'état de maturité du fruit qui a servi à sa préparation, ou à la façon dont elle a été extraite, ou au rancissement qu'elle a subi. Toutes ces impuretés sont capables de modifier les propriétés spécifiques d'une huile ; et l'on peut soupçonner la cause qui provoque la réaction de Bechi, et par suite croire à la présence de l'huile de coton, alors qu'il n'y en a pas.

Aussi la réaction de M. Milliau avait-elle réalisé un réel progrès sur celle de M. Bechi.

Mais il faut reconnaître qu'elle ne réussit pas toujours : et cela, surtout par suite des conditions mal appropriées, sinon défectueuses, dans lesquelles on opère et observe. De sorte que, sauf dans les cas où l'huile de coton se trouve en forte proportion, les indications que cette réaction nous fournit paraissent toujours douteuses, aussi bien si l'huile sur laquelle on opère contient effectivement une petite quantité d'huile de coton, que si elle n'en contient pas du tout.

Cependant, la réaction mise en lumière par M. Bechi étant vraiment caractéristique pour l'huile de coton, nous avons patiemment cherché une méthode qui fût basée sur ce principe, et qui n'eût aucun des inconvénients rencontrés dans les méthodes précédentes. Nous y avons réussi : nous sommes arrivés à une méthode qui, à plusieurs reprises, se montrait assez sensible pour déceler jusqu'à 1 °/₀ d'huile de coton dans les huiles comestibles, avec une réduction très marquée, qui s'opère promptement dans les conditions de température les plus propices ; alors tous les doutes disparaissent, puisque l'on n'obtient jamais la moindre réduction du nitrate d'argent avec les huiles comestibles absolument exemptes d'huile de coton, aussi bien si on les essaye seules, que si on les analyse mélangées entre elles en toutes proportions.

Voici la manière d'opérer :

On verse 5 grammes d'huile dans un petit ballon, d'une capacité de 250 centimètres cubes, et, après y avoir ajouté 30 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse (60 grammes KHO pour 1 000 centimètres cubes d'alcool à 90°), on le ferme avec un bouchon de liège traversé par un tube de verre, long de 70 centimètres environ, plié à angle obtus et effilé à son extrémité supérieure, et on le place dans un bain-marie dont l'eau est à l'ébullition.

Après vingt minutes environ, la saponification est accomplie. Alors, sur le liquide homogène et limpide, on verse au préalable deux ou trois gouttes de phénolphtaléine, puis, goutte à goutte, quantité suffisante d'acide acétique à 10 °/₀, pour neutraliser le liquide. Après quoi, on transforme

(1) *Atti della R. Accademia dei Georgofili* : Euglio 1896, Firenze.
(2) *Conclusioni della commissione* ecc : Tipografia Botta, 1887, Roma.
(3) Voir ce procédé dans ses formes progressives : *Moniteur scientifique*, 1888, pag. 38 ; — *Bull. de la Société d'encouragement*, 1889, p. 123 ; — *Rapport sur les procédés pour reconnaître les falsifications des huiles d'olives*, Paris, 1895.

le savon potassique en savon de plomb. A cet effet, on met dans un verre de Bohême, de 500 cc. de capacité 50 centimètres cubes d'une liqueur d'acétate de plomb neutre, à 10 $^0/_0$, avec 250 centimètres cubes d'eau distillée, et l'on chauffe; lorsque la liqueur est en ébullition, on y verse tout le contenu du petit ballon, sous forme d'un mince filet liquide, en même temps que l'on agite sans cesse le verre. Cela fait, on le refroidit sous l'eau courante, où on le maintient toujours en lui donnant un mouvement de rotation, pendant dix minutes, ce qui permet au savon de plomb de se déposer et de se fixer aux parois et sur le fond du récipient; le liquide devient parfaitement limpide. On jette alors tout ce liquide, et le savon est lavé trois fois de suite avec 200 centimètres cubes environ d'eau chaude (à 60-70°) chaque fois.

On laisse refroidir le flacon; ensuite, après avoir enlevé avec du papier à filtre les quelques gouttes d'eau adhérentes au savon et au verre, on y verse 100 centimètres cubes d'éther (auparavant redistillé) et l'on fait tomber le savon dans un petit flacon; on lave encore le verre avec 20 centimètres cubes d'éther, que l'on verse aussi dans le flacon; ensuite, on fixe celui-ci à un condenseur à reflux, et l'on chauffe à douce ébullition pendant vingt minutes; après quoi, on plonge le flacon dans l'eau courante (dans la saison chaude on le refroidit avec de l'eau mélangée de glace), et on l'y laisse pendant une demi-heure, temps suffisant pour que l'éther se sépare et paraisse limpide, tandis que, dans le fond du flacon, tout le savon de plomb des acides gras s'est déposé.

On filtre alors l'éther à travers un double filtre à plis dans un entonnoir à robinet : on ajoute 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$; on agite et remue fortement, puis on laisse en contact quelques minutes. Lorsque la couche éthérée s'est éclaircie et nettement séparée du reste, on ouvre le robinet et on laisse écouler la couche aqueuse sous-jacente avec tout le chlorure de plomb qui s'est formé.

On répète ce traitement avec 60 centimètres cubes du même acide à 10 $^0/_0$, puis une fois avec de l'eau légèrement acidulée (HCl) : après quoi on lave l'éther deux fois avec de l'eau distillée (50 centimètres cubes chaque fois, et en prenant garde de ne pas trop vivement agiter pour ne pas retarder inutilement la séparation nette des deux couches). On transvase, de l'embouchure de l'entonnoir, la couche éthérée sur un petit filtre à plis, en recevant le liquide filtré dans un flacon de forme convenable, duquel on distille de suite tout l'éther. Cela fait, on met dans un tube à essai de 18 centimètres de long de 2 centimètres et demi de diamètre, 10 centimètres cubes d'alcool éthylique à 90° pur (1), on ajoute 1 centimètre cube d'une solution aqueuse d'azotate d'argent à 5 $^0/_0$, que l'on verse dans le petit flacon, où se trouve l'extrait éthéré; on mélange et on verse alors le tout dans le même tube à essai.

De la sorte, on a donc dans ce petit tube un liquide très limpide, de couleur légèrement jaunâtre : on le plonge dans un bain-marie à 70°-80°. Si l'huile que l'on essaye est de l'huile d'olive pure, ou de l'huile d'olive mélangée à d'autres huiles comestibles, mais ne contenant pas trace d'huile de coton, le liquide reste absolument inaltéré, très limpide et légèrement jaunâtre, aussi bien après un quart d'heure, qu'au bout de plusieurs heures. Si, au contraire, l'huile que l'on essaye contient de l'huile de coton, même en très petite quantité, la réduction commence de suite, augmente rapidement, et est complète en quelques minutes.

La réduction que l'on observe est d'une parfaite évidence. Après à peine une demi-minute dans le bain-marie, à 70-80°, le liquide prend une teinte jaune rougeâtre qui rapidement s'assombrit, et devient après une ou deux minutes complètement rouge-brun : le liquide, en s'assombrissant, perd aussi sa clarté. Après quatre ou cinq minutes, il paraît déjà très sombre et trouble, d'un trouble violacé toujours augmentant, provenant des parcelles d'argent qui se forment de plus en plus et se précipitent en un dépôt noirâtre au fond du petit tube. Il suffit qu'une huile comestible contienne un dixième ou même beaucoup moins d'huile de coton, pour que le phénomène de la réduction du nitrate d'argent se fasse en dix minutes seulement dans nos petits tubes, à 70°-80°, en opérant de la manière que nous venons d'indiquer.

Nous avons vérifié cette réaction d'abord avec un grand nombre d'huiles d'olive pures, de différentes provenances, de différents âges et modes de préparation, sans jamais avoir l'ombre de réduction du nitrate d'argent.

Nous avons aussi essayé différents échantillons d'huiles qui servent souvent le plus à la falsification de l'huile d'olive, et précisément les huiles d'arachide, de sésame, de colza, de maïs, en les essayant soit seules, soit mélangées entre elles et avec de l'huile d'olive dans les proportions les plus variables; et toujours on a constaté l'absence de toute réduction.

---

(1) Voici comment nous préparons cet alcool A un litre d'alcool à 90° on ajoute, dans un ballon de forme convenable, 3 centimètres cubes de solution de nitrate d'argent à 5 $^0/_0$, puis on chauffe une heure, avec condenseur à reflux, et ensuite on distille Le distillat est additionné de permanganate de potassium jusqu'à ce qu'il prenne une couleur rouge rosée persistante : puis, on l'abandonne, bouché, pendant vingt-quatre heures, en le secouant cependant, de temps en temps. Au bout de ce temps, on le filtre, et, au filtrat, on ajoute 2 grammes de potasse caustique pure; ensuite, on le chauffe à l'ébullition, fixé au condenseur à reflux, pendant une heure : enfin, on distille, et le distillat est dilué à 90° avec de l'eau distillée.

Nous avons, d'autre part, essayé des mélanges d'huile d'olive et d'huile de graines avec des quantités variables d'huile de coton, et nous avons obtenu chaque fois une réduction très nette et complète du nitrate d'argent, même quand la proportion d'huile de coton ajoutée n'était que de 1 %.

Voici résumés en quelques tableaux les résultats les plus importants de ces expériences.

I. Huile d'olive et huile de coton

	après 1/2 minute	après 1 minute	après 2 minutes	après 5 minutes	après 10 minutes	après 30 minutes
N° 1. Huile d'olive pure.	ne change pas	ne change pas	ne change pas	ne change pas	ne change pas	ne change pas
N° 2. Huile d'olive avec 50 % d'huile de coton . . .	le liquide se colore en jaune rougeâtre	le liquide présente une coloration rouge-brune	le liquide est d'un rouge-brun très foncé	le liquide est rouge-noirâtre trouble, avec transparence azur-violacée.	le liquide est très foncé et trouble, avec transparence violacée	le liquide est un peu éclairci, et l'argent se dépose au fond du tube
N° 3. Huile de coton pure.	comme le précédent	comme le précédent	comme le précédent	comme le précédent	comme le précédent	comme le précédent

II. Mélanges de diverses huiles comestibles avec 10 % d'huile de coton

			après 1 minute	après 2 minutes	après 5 minutes	après 10 minutes
N° 1	Huile d'olive . . . 90 parties » de coton. . . 10 »	100	la réduction est déjà apparue à la surface du liquide, qui devient rougeâtre.	la réduction est déjà très évidente ; le liquide a pris une coloration rouge-brun sombre.	la réduction est très marquée : le liquide est devenu rouge-brun très foncé et trouble, avec transparence violacée.	la réduction est évidente : le liquide est trouble, noirâtre; les parcelles d'argent réduit commencent à se déposer au fond du tube.
N° 2	Huile d'olive . . . 60 parties » d'arachide . . 10 » » de colza . . . 10 » » de sésame . . 10 » » de coton. . . 10 »	100				
N° 3	Huile d'olive . . . 40 parties » d'arachide . . 20 » » de maïs . . . 30 » » de coton. . . 10 »	100				
N° 4	Huile d'arachide . . 20 parties » de sésame . . 20 » » de colza . . . 20 » » de maïs . . . 20 » » d'olive . . . 10 » » de coton. . . 10 »	100				

III. Mélanges d'huile d'olive et de grains avec de petites quantités d'huile de coton

	après 1 minute	après 2 minutes	après 5 minutes	après 10 minutes
N° 1. Huile d'olive avec 5 % d'huile de coton .	réduction évidente.	réduction très nette : liquide rouge brun.	le liquide est déjà trouble : il a pris une très nette apparence rouge-violacée.	le liquide parait déjà très foncé et trouble, avec transparence bleuâtre due aux abondantes parcelles d'argent réduit qu'il tient en suspension.
N° 2. Huile d'olive avec 2 % d'huile de coton .	réduction évidente.	presque comme le précédent.		
N° 3. Mélange comme aux cas 2, 3 et 4 du tableau II ; mais avec 2 % seulement d'huile de coton	réduction évidente.	comme le précédent		
N° 4. Huile d'olive avec 1 % d'huile de coton .	léger commencement de réduction.	réduction évidente.	réduction très nette : liquide rouge foncé.	presque comme les mélanges précédents

D'après ces tableaux, on voit clairement l'extrême sensibilité et, nous pouvons dire, la précision de la méthode que nous proposons pour déceler l'huile de coton dans l'huile d'olive et dans les autres huiles comestibles.

Il suffit d'ailleurs de lire simplement la méthode ci-dessus pour prévoir ce résultat, puisqu'on

constate qu'avec cette méthode nous venons, en définitif, d'observer la réduction de la liqueur d'azotate d'argent en utilisant toute la substance réductrice, particulière à l'huile de coton, qui est contenue dans les 5 grammes d'huile suspecte, débarrassée de tout produit accidentel ou impuretés préexistant dans l'huile, *l'azotate d'argent étant simplement dissous dans un peu d'alcool et délayé dans les acides gras liquides de l'huile même.* Ces conditions permettent à notre réaction d'avoir une sensibilité et une précision toutes particulières pour déceler l'huile de coton, à l'exclusion de tout autre huile comestible.

Nous réunissons enfin, dans un dernier tableau, les chiffres relatifs à quelques huiles d'olive que nous avons essayées. Celles-ci, alors qu'elles donnent une réduction si nette, et parfois si forte, avec le réactif de M. Bechi, au point de faire supposer une addition d'huile de coton, et qui donnent avec le procédé de M. Milliau soit une faible réduction, soit une réation si incertaine qu'on n'ose se prononcer, ne donnent rien avec notre réaction. Elles restent presque incolores, très limpides, même si on les garde pendant plusieurs heures au bain-marie, à la température de 70-80°.

IV. Huiles d'olive diverses

	Densité à 15°	Nombre de			Degré thermique (1)		Réaction de Bechi	Réaction de Milliau	Réaction avec $AzHO^3$) d = 1,373 (2)
		acidité	saponification	iode	absolu	relatif			
N° 1. Huile d'olive fine de Ligurie.	0,9170	1,52	189,2	81,4	34°,3	71°,2	pas de réduction.	pas de réduction.	rien.
N° 2. Huile d'olive de Grèce . . .	0,9170	1,86	190,3	82,1	36°,5	75°,7	réduction très nette.	légère réduction, ou réaction incertaine.	rien.
N° 3. Huile d'olive d'Espagne . .	0,9165	1,98	193.0	82,4	36°,5	75°,7	comme le précédent.	réaction incertaine.	rien.
N° 4. Huile d'olive de Grèce (3). .	0,9160	3,45	192,6	79,9	34°,5	71°,5	forte réduction.	légère réduction, réaction incertaine	légère réaction.
N° 5. Huile d'olive de Puglie. . .	0,9165	0.86	191,3	80,0	35°,0	72°,0	réduction nette.	comme le précédent.	coloration comme avec 5 % d'huile de coton.
N° 6. Huile d'olive d'Espagne . .	0,9160	1.16	191,3	84.0	36°,1	74°,8	forte réduction.	réaction incertaine.	rien.
N° 7. Huile d'olive devenue rance.	0,9159	10.75	189.5	81,3	35°,5	71°.2	forte réduction.	comme le précédent.	réaction plus forte qu'avec 10 % d'huile de coton.

Or, à ces huiles d'olive, qui ne donnaient rien avec notre réaction, il a suffi d'ajouter 2 ou même 1 % d'huile de coton, pour que toutes donnassent cette réaction avec la plus grande évidence.

En terminant, nous tenons à ajouter que la méthode que nous recommandons aujourd'hui pour la recherche de l'huile de coton dans les huiles comestibles nous a paru aussi susceptible de devenir une méthode générale, rapide et très sûre pour la recherche des différentes huiles qu'on emploie dans la falsification de l'huile d'olive. Nos expériences, à ce sujet, sont déjà très avancées, et nous espérons pouvoir les résumer prochainement dans une deuxième note.

Gênes, Labor. des Douanes.

(1) Cette constante se déterminait au moyen de l'appareil de M. Jean, en employant (SO^4H^2) à 66° B, avec lequel l'eau distillée nous donnait 48°,2

(2) Cette réaction est de Benedikt (v. *Analy. d. Fette*, 3e éd., 1897, pag. 477) que l'on recommande comme plus sûre que celle de Bechi et de Milliau pour reconnaitre la présence de l'huile de coton dans les autres huiles : mais, en fait elle réussit rarement.

(3) Cette huile de Grèce fût gardée six heures à environ 100°, et, à cette température, elle fût plusieurs fois filtrée Au bout de ce temps, elle donna toujours très nettement la réaction de Bechi et moins nettement celle de Milliau ; tandis qu'elle ne donna pas du tout notre réaction, ni avant, ni après avoir été chauffée.

ESSENCES ET PARFUMS

Recherches sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues.

Par **M. H. Erdmann.**

(*J. für prakt. Chemie*, 1897 — 56, p. 1 à 47).

I. — Préparation et propriétés du rhodinol pur $C^{10}H^{17}OH$.

Dans leur étude « sur le géraniol ou rhodinol » H. Erdmann et P. Huth (1) ont décrit la première combinaison bien caractérisée, dérivée du rhodinol : le rhodinoldiphényluréthane :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle Az.CO.OC^{10}H^{17}$$

fondant à 82°,2. Ce composé se saponifie facilement par la potasse alcoolique en acide carbonique, diphénylamine et rhodinol. H. et E. Erdmann ont essayé d'appliquer ces réactions à la préparation du rhodinol pur ; mais si l'on obtient ainsi un rhodinol absolument exempt de citronnellol, il est cependant impossible de le débarasser, sans l'altérer lui-même, de toute trace de diphénylamine.

Les auteurs se sont adressés, pour préparer le rhodinol pur, à une autre combinaison dont on trouvera la description plus loin ; le rhodinolphtalate d'argent, sel bien cristallisé qui se décompose, au contact du sel marin, en chlorure d'argent et rhodinolphtalate de sodium. La solution de ce dernier composé mousse comme une liqueur savonneuse. Saponifiée par un alcali, elle fournit, par entraînement à la vapeur d'eau, du rhodinol pur. Celui ci bout sous 16 millimètres de pression entre 110°,5 et 111° (thermomètre dans la vapeur). L'analyse conduit sans conteste à la formule $C^{10}H^{18}O$.

Le rhodinol (2) pur est un liquide à odeur franche de rose, qu'on ne peut distiller à la pression ordinaire sans modifier son parfum agréable. Poids spécifique à 16° = 0,8812 rapporté à l'eau à 4° C. Sous pression réduite, le rhodinol bout toujours à une température constante ; mais il importe de pousser le vide aussi loin que possible pour éviter toute altération, que l'analyse n'indique pas, à la vérité, mais qui se décèle par une dépréciation du parfum.

Le rhodinol dissout à chaud le chlorure de calcium ou de strontium anhydre, en formant avec eux des combinaisons où le rhodinol paraît remplacer, dans ces sels éminemment hygroscopiques, l'eau de cristallisation. De ces dissolutions, en liquides huileux, celle du chlorure de calcium se concrète et cristallise à la longue. Jacobsen (3), qui a découvert et analysé la combinaison du chlorure de calcium avec le rhodinol, a proposé de l'utiliser pour isoler le rhodinol des fractions des essences naturelles qui contiennent cet alcool, et pour l'identifier. Il a également observé que l'eau dédouble cette combinaison en ses constituants. Mais cette séparation n'est pas nette ; il se forme, comme produits accessoires, des composés organiques *chlorés* qui communiquent au rhodinol régénéré, même lorsqu'ils ne s'y trouvent qu'en faible quantité, une odeur fade et désagréable. La formation de ces dérivés chlorés s'explique en raison du caractère non saturé du rhodinol, et de la facilité avec laquelle il additionne de l'acide chlorhydrique (4). Traité en solution éthérée, refroidie dans un mélange réfrigérant, par le gaz chlorhydrique, le rhodinol absorbe de grandes quantités de cet acide, et la liqueur se colore d'abord en jaune, puis en rouge très foncé.

On peut utiliser l'intense coloration que prend le rhodinol au contact des acides minéraux pour caractériser cet alcool dans les essences et les parfums artificiels. On opère comme suit : une goutte de l'essence à examiner est diluée, dans une capsule de porcelaine, avec 5 centimètres cubes d'alcool. On ajoute, sans remuer, 10 gouttes d'acide sulfurique concentré. L'acide se rassemble au fond de la capsule en se colorant en jaune orangé bien foncé ; si l'on remue doucement la capsule, la zone de contact de l'acide et de la liqueur alcoolique se colore en rouge violacé. En mélangeant les deux liqueurs, toute coloration disparaît ; mais on peut, en ajoutant de nouveau quelques gouttes d'acide, faire réapparaître les mêmes phénomènes.

Ces réactions ne sont pas, à vrai dire, caractéristiques ; on observe, en effet, des colorations analogues, quoique un peu plus fugaces, avec le linalol et avec le citronnellol. Pour ce dernier, la coloration de la zone de contact est un peu plus bleutée Rappelons que d'autres substances possédant un groupe hydroxyle donnent des réactions analogues, l'eugénol, par exemple. On pourra toujours, dans l'examen d'une essence, appliquer cette réaction sulfurique comme essai préalable ; si l'on obtient un résultat positif, on essayera, comme réaction spécifique, la préparation du rhodinoldiphényluréthane fondant à 82°.

(1) *J. f. prakt. Chemie*, 1896 53, p 42.

(2) Rappelons ici que M Erdmann entend par *rhodinol* l'alcool en $C^{10}H^{18}O$ que Jacobsen a isolé en 1871 de l'essence de palmarosa ou géranium de l'Inde et dénommé *Géraniol*. C'est ce même composé que MM Barbier et Bouveault dénomment *lémonol* Nous renvoyons pour plus amples détails sur cette question à l'article « Récentes études sur les essences et les parfums naturels ou artificiels » paru dans ce Journal en décembre 1897, p. 887 et suivantes.

(3) *Ann. Chem.*, 1871 — 157, p. 234.

(4) Voyez Reychler. — *Bulletin Soc. Chim.*, 15, p. 364.

II. — DE QUELQUES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES DU RHODINOL
H. ERDMANN ET P. HUTH

Par quelques-unes de ses réactions, par sa combinaison avec le chlorure de calcium, le rhodinol se rapproche des alcools aliphatiques ; mais, avec certains réactifs, il se comporte d'une façon toute particulière. C'est ainsi que le chloral, le bromal, le butylchloral, qui réagissent avec l'alcool éthylique et ses homologues, sont sans action sur le rhodinol. De même, l'isocyanate de phényle, qui donne avec la généralité des alcools des réactions caractéristiques, agit anormalement sur le rhodinol ; il ne se forme pas de rhodinolphényluréthane, mais de la diphénylurée et l'éther du rhodinol $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$ (1). Par contre, le chlorure de diphénylcarbamine $(C^6H^5)^2Az.COCl$, stable vis-à vis de l'alcool éthylique au point qu'on peut le faire cristalliser dans ce liquide sans trace de décomposition, agit avec la plus grande facilité sur le rhodinol, en donnant naissance au rhodinoldiphényluréthane :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> Az.CO.OC^{10}H^{17}.$$

Ce composé se prépare de la manière suivante :
On chauffe pendant 2 heures 1/2 au bain-marie bouillant :

Rhodinol pur (du rhodinolphtalate d'argent)	1,00 gramme
Chlorure de diphénylcarbamine (2)	1,05 —
Pyridine	1,35 —

Le mélange se fluidifie à chaud et se colore en rouge fuchsine très foncé, virant au brun. L'huile se trouble vers la fin de la réaction et se sépare en deux couches. La masse cristallise par refroidissement. On distille à la vapeur d'eau qui entraîne un peu de diphénylamine, puis laisse refroidir, exprime la masse concrète et la recristallise dans l'alcool chaud. On obtient avec les proportions indiquées environ 1,5 gramme de rhodinoldiphényluréthane fondant à 81-82°, point de fusion qui s'élève, par une nouvelle cristallisation à 82°,2.

Pour préparer ce produit en quantité plus importante, on emploie le rhodinol contenant encore du citronnellol préparé suivant le procédé de Monnet et Barbier (3), en partant de l'essence de géranium de Grasse. On chauffe pendant 5 heures au bain-marie bouillant, dans un ballon surmonté d'un tube à reflux :

Rhodinol commercial brut	50 cent. cubes
Pyridine	35 —
Chlorure de diphénylcarbamine	75 grammes

On lave le produit à l'eau, à l'acide chlorhydrique étendu, à la soude étendue et encore avec de l'eau. On élimine certains corps étrangers, parmi lesquels les dérivés chlorés du géraniol commercial, par entraînement à la vapeur d'eau, et recristallise dans l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique. Rendement moyen brut : 85 grammes environ se réduisant à 50-60 grammes de produit pur, blanc de neige, fondant à 82°,2.

Le rhodinoldiphényluréthane est en aiguilles dures, brillantes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool refroidi vers 0°, assez solubles dans la plupart des autres solvants organiques. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune, virant au bleu en présence d'une trace d'acide nitreux (4).

Les auteurs ont cherché à généraliser cette réaction et à préparer des dérivés analogues du rhodinol avec les chlorures d'urées substituées, par exemple avec les chlorures de p-ditolylcarbamine, de β-dinaphtylcarbamine, de phénylbenzylcarbamine. Ils n'ont obtenu aucun dérivé caractéristique analogue au rhodinoldiphényluréthane.

Parmi les autres constituants alcooliques des huiles essentielles, le seul qui donne avec le chlorure de diphénylcarbamine un dérivé de même type que le rhodinol est le citronnellol ; mais ce dérivé est une huile incristallisable.

Acide rhodinolphtalique, $C^{10}H^{17}O.CO.C^6H^4.COOH$.

Dans un ballon surmonté d'un tube à reflux, on chauffe au bain-marie :

Rhodinol	10 cent. cubes
Anhydride phtalique pulvérisé	8,6 grammes

On agite jusqu'à ce que l'anhydride soit dissous ; il ne faut pas continuer à chauffer plus longtemps, parce que l'acide rhodinolphtalique éprouve lui-même, sous l'action d'une chaleur soutenue, une transformation ultérieure. Pour le même motif, il n'est pas indiqué d'opérer sur de grandes quantités à la fois.

Le produit de la réaction est traité par la vapeur d'eau qui entraîne le reste du rhodinol inaltéré. On lave à plusieurs reprises à l'eau chaude qui dissout de l'acide phtalique, et l'on sèche. Pour débarrasser l'acide rhodinolphtalique des traces de phtalate neutre de rhodinol formées en même temps, on le dis-

(1) U. ECKART, 1891.
(2) Pour préparer le chlorure de diphénylcarbamine, les auteurs dissolvent 250 grammes de diphénylamine dans 700 centimètres cubes de chloroforme, ajoutent 120 centimètres cubes de pyridine anhydre, et dirigent dans cette liqueur refroidie vers 0° environ 147 grammes de gaz phosgène. Après 5 à 6 heures de contact, on distille le chloroforme au bain-marie, et fait cristalliser le résidu dans 1 litre 1/2 d'alcool. On obtient ainsi environ 300 grammes de chlorure de carbamine cristallisé. Les liquides mères contiennent du chlorhydrate de pyridine. Le chlorure de diphénylurée fond à 84-85°. On peut encore préparer ce corps suivant les indications de Bonnhœffer (*Inaug. Dissertation*, Tubingen, 1887).
(3) Compt. rend., 117, p. 1092.
(4) *Réaction de la diphénylamine.*

sout dans 30 centimètres cubes d'eau additionnée de 5 grammes de sel de soude (cristaux) extrait deux fois à l'éther, puis on déplace par l'acide sulfurique dilué On reprend la couche huileuse d'acide rhodinolphtalique par l'éther, lave avec un peu d'eau, sèche la liqueur éthérée au chlorure de calcium, filtre et distille le solvant. Séché sur l'acide sulfurique dans le vide, le produit donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule : $C^{18}H^{24}O^{4}$ (avec un petit excès d'hydrogène).

L'acide rhodinolphtalique est une huile épaisse, incolore, inodore, à peu près insoluble, même dans l'eau bouillante. Il possède un goût particulier, d'une amertume très franche et vive, et provoque, par contact, une forte et durable irritation des muqueuses. Il est soluble dans la plupart des véhicules organiques usuels ; ses solutions rougissent le tournesol et décomposent les carbonates avec dégagement de gaz carbonique.

Les sels alcalins de l'acide rhodinolphtalique sont de véritables savons incristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel zincique apparaît au microscope confusément cristallisé. Seul le sel d'argent se distingue par sa tendance à former des cristaux. On le prépare par double décomposition entre le rhodinolphtalate d'ammonium et le nitrate d'argent. Pour le préparer en fortes quantités et l'obtenir pur, il convient de partir du rhodinol récemment préparé et fractionné dans le vide, et d'opérer suivant les prescriptions ci-dessous, fixées après de nombreux essais.

On dissout au bain-marie, en remuant continuellement, 90 grammes d'anhydride phtalique pulvérisé dans 90 centimètres cubes de rhodinol. Au bout de 45 minutes au plus, on doit avoir obtenu une dissolution limpide. On cesse aussitôt de chauffer en négligeant éventuellement quelques particules d'anhydride qui seraient restées non dissoutes, et l'on ajoute au produit 100 centimètres cubes d'eau bouillante. On agite vivement, décante l'eau et recommence une demi-douzaine de fois la même opération. Finalement, on sépare l'eau, laisse refroidir, ajoute 35 centimètres cubes d'ammoniaque et 100 centimètres cubes d'eau, et extrait les composés neutres avec de l'éther. Il convient de ne pas secouer avec brusquerie la solution de rhodinolphtalate ammoniacal mélangée d'éther, pour éviter de produire une émulsion qui ne se résout plus. Après séparation de l'éther, qui, dans une opération bien réussie, ne doit extraire que de minimes quantités de produits neutres, on étend, sans se préoccuper des traces d'éther restant, avec 200 centimètres cubes d'alcool, et ajoute 175 centimètres cubes de liqueur normale de nitrate d'argent.

Le précipité blanc, cristallin, est versé sur filtre à vide, lavé à l'alcool puis à l'éther, séché à l'air d'abord, à la température ordinaire, puis sous l'exsiccateur dans le vide. On obtient en moyenne 82 grammes de rhodinolphtalate d'argent pour 90 centimètres cubes de rhodinol brut employé. Pour le purifier, on le dissout à tiède dans son poids environ de benzène pur, exempt de thiophène, ajoute à la liqueur environ 2 fois son volume d'alcool méthylique tiède, exempt d'acétone, et laisse refroidir. On obtient, en cristaux parfaitement purs, environ les deux tiers du rhodinolphtalate mis en œuvre.

Le rhodinolphtalate d'argent est en prismes blancs, fondant à 133°, assez insensibles à la lumière, mais brunissant néanmoins à la lumière solaire directe. Il est peu soluble dans l'eau froide ou chaude, mais bien soluble dans les solvants organiques benzène, chloroforme, etc., un peu moins soluble dans les alcools Lorsqu'on essaye de le recristalliser par dissolution à chaud dans l'alcool méthylique, il éprouve une altération mise en évidence par l'augmentation de sa solubilité dans ce véhicule, par l'abaissement de son point de fusion et par la diminution de la teneur en argent du sel sec. Cette altération paraît se produire spontanément aussi lorsqu'on conserve pendant quelque temps le sel *incomplètement* pur. Son point de fusion s'abaisse de jour en jour Seul, le sel tout à fait pur et bien cristallisé se conserve durant des semaines, à l'obscurité, restant d'un blanc de neige et conservant son point de fusion initial, 133° C. Celui-ci est donc caractéristique du rhodinolphtalate d'argent pur, et permet de le distinguer nettement du citronnellolphtalate d'argent qui, sous bien des rapports, lui ressemble beaucoup. De même que l'acide rhodinolphtalique exerce, même à petites doses, une action très vive sur les muqueuses de la bouche, des paupières, etc., son sel d'argent a une action particulièrement énergique sur la muqueuse du nez, et il suffit de projeter dans l'air des traces de sa poussière pour exciter les plus violents éternuements.

Les auteurs ont préparé quelques éthers de l'acide rhodinolphtalique en faisant agir les éthers alcoylhalogénés sur le sel d'argent. Au cours de ces études, ils ont observé quelques anomalies analogues à celles qu'ils avaient relevées pour les dérivés uréthaniques du rhodinol C'est ainsi qu'ayant observé que l'action de l'iodure de méthyle est énergique et très nette, celle du bromure de méthyle déjà paresseuse et incomplète, ils présumaient que le chlorure de benzyle n'agirait pas sur le rhodinolphtalate argentique. Un résultat négatif était d'autant plus à prévoir dans ce cas, que Rich. Meyer et A. Jurgiewitsch ont montré récemment (1) que le chlorure de benzyle n'agit dans aucune condition sur le phtalate d'argent. Or, l'expérience a montré que l'action du chlorure de benzyle sur le rhodinolphtalate d'argent est aisée et presque quantitative. Par contre, le chlorure de nitrobenzyle, d'ordinaire si actif, n'agit pour ainsi dire pas sur ce sel.

Les éthers méthylique, éthylique et benzylique de l'acide rhodinolphtalique offrent en eux-mêmes peu d'intérêt ; ce sont des liquides huileux, incristallisables, se décomposant à la distillation dans le vide, et dont les produits d'addition bromés (4 atomes Br), n'ont pu être davantage obtenus à l'état cristallisé.

III. — Sur la présence du rhodinol et les moyens de le caractériser dans les essences

Les dérivés du rhodinol, décrits dans les notices qui précèdent, peuvent servir à reconnaître et jusqu'à un certain point à doser ce constituant dans les essences naturelles et dans quelques produits de l'industrie des terpènes. Les auteurs, ayant comparé les différents procédés déjà proposés dans ce but avec leurs propres méthodes, recommandent pour cette recherche les essais suivants :

(1) *Berichte*, 1897 — 30, p. 780.

Si l'odeur, le point d'ébullition et l'essai sulfurique décrit plus haut font soupçonner la présence du rhodinol dans une essence, on en chauffe pendant 2 heures au bain-marie bouillant, dans un tube à essai, 1 gramme avec 1,5 gramme de chlorure de diphénylcarbamine et 1,35 gramme de pyridine. On place l'essai dans un ballon où on le soumet à l'action de la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ait passé environ 1 litre d'eau. On recueille le résidu qui se concrète après refroidissement, on le fait cristalliser dans 30 fois son poids d'alcool, et on pèse les cristaux desséchés à l'air.

Ce procédé n'est nullement quantitatif. Appliqué à un mélange de 90 de linalol et 10 de rhodinol, il a fourni 0,065 gramme de cristaux fondant à 80-82° qu'une seconde cristallisation a amené au point de fusion constant, 81-82°. En présence de citronnellol, les premiers cristaux obtenus fondent très bas, vers 40-50° et ce n'est qu'après plusieurs cristallisations, en refroidissant à chaque fois l'alcool vers — 20°, qu'on obtient le point de fusion du rhodinoldiphényluréthane. Avec 1 gramme d'un mélange de 90 de citronnellol et 10 de rhodinol, la première cristallisation a donné 0,25 gramme de ces cristaux, par conséquent davantage que ne pouvait en fournir le décigramme de rhodinol du mélange.

Plusieurs essences commerciales ont été essayées par ce procédé. L'essai direct a donné souvent des résultats positifs ; mais, dans tous les cas, il est préférable, lorsqu'on dispose d'assez de substance, de commencer par un fractionnement dans le vide et de soumettre à l'essai la fraction passant aux environs du point d'ébullition du rhodinol. Avec les huiles essentielles suivantes, dont on a traité 5 centimètres cubes par 6,5 grammes de chlorure et 3,5 centimètres cubes de pyridine, on a obtenu directement, après plus ou moins de recristallisations, du rhodinoldiphényluréthane à point de fusion régulier.

1° Essence de roses de Turquie.
2° Essence de roses d'Allemagne.
3° Essence de géranium de France.
4° Essence de géranium de l'Ile Bourbon (Réunion).
5° Essence de géranium de Syrie.
6° Essence de Gengergrass.
7° Essence de citronnelle.
8° Essence de palmarosa de Turquie.
9° Essence de néroli bigarade.
10° Essence de néroli du Portugal.

Les rendements ont été fort différents : les essences de néroli, par exemple, ayant donné très peu de cristaux, l'essence de roses de Turquie a fourni, avant sa cristallisation, 8,3 grammes de produit brut, et, après une cristallisation dans l'alcool, 4,4 grammes de rhodinoldiphényluréthane encore incomplètement pur.

Les essences de roses offrent à l'essai certaines particularités qui n'ont pas été observées avec d'autres essences : le traitement à la vapeur d'eau entraîne une moindre proportion de produits insolubles, soit environ 1 centimètre cube pour 5 centimètres cubes d'essence. La majeure partie de celle-ci est donc entrée en réaction avec le chlorure de diphénylcarbamine ; mais l'uréthane obtenu se distingue par sa grande solubilité et son point de fusion spécialement bas.

Ces particularités ont été surtout accusées pour l'essence de roses de France (essence de Grasse). Bien que contenant à coup sûr du rhodinol, nous n'avons pu la ranger dans le tableau précédent des essences naturelles, où la réaction directe de l'uréthane permet de caractériser le rhodinol.

5 centimètres cubes d'essence de roses de Grasse ont donné en effet 7,8 gr. d'uréthane brut se réduisant par la première cristallisation à 1,1 gr., de cristaux fondant déjà vers 40-42°. La présence du citronnellol qui, d'après les savants les plus autorisés ([1]), forme au plus le cinquième du poids de l'essence de roses, ne peut pas, à elle seule, expliquer cette anomalie Lorsqu'on opère sur des mélanges riches en citronnellol, le point de fusion de l'uréthane, après la première cristallisation, est voisin de 70° et atteint dès la troisième ou quatrième recristallisation le point normal de fusion du rhodinoldiphényluréthane. Nous sommes amenés à penser, d'après cela, que l'essence de roses contient peut-être, à côté du citronnellol et du rhodinol, un troisième alcool donnant un diphényluréthane cristallisé (celui du citronnellol est liquide).

Les auteurs ont examiné, au point de vue de leur teneur en rhodinol, deux essences de géranium : une essence de Grasse distillée par la maison « Robert frères, Tombarel frères successeurs » à Grasse provenant du *pelargonium odoratissimum* (I) et une essence provenant de l'île Bourbon (essence de géranium de la Réunion) fournie par la même maison, et obtenue, d'après le correspondant des vendeurs, par distillation d'une variété de *pelargonium roseum* (II).

On a distillé 120 centimètres cubes de chacune de ces essences sous 17-18 millimètres de pression et obtenu :

	Provenance de l'essence	Têtes de distillation	Fraction principale 120-130°C	Queues
I.	Grasse	18 grammes = 20 cc.	66 grammes	25 grammes
II.	Réunion	15 centimètres cubes	80 —	presque nulles

La fraction 120-130° a été transformée en acétylrhodinol, suivant la méthode de Monnet, par chauffage avec de l'anhydride acétique à 140° pendant 8 heures. L'éther acétique a été lavé d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, et rectifié dans le vide.

L'acétylrhodinol brut passant entre 127 et 132° (sous 18 millimètres) a été dilué avec moitié de son

(1) Barbier et Bouveault estiment à 20 % la teneur des essences de roses en citronnellol. Tiemann et Schmidt en admettent 25 % du poids du rhodinol contenu dans cette essence, ce qui revient à peu près au même.

volume d'alcool, et traité par un peu plus de 1 molécule de potasse caustique en poudre. La saponification s'opère à la température ordinaire avec échauffement spontané des mélanges. Après une heure de repos, on distille l'alcool au bain-marie, sous pression réduite, lave le résidu à l'eau, et rectifie l'huile séparée dans le vide. Le rhodinol obtenu possède une agréable odeur de roses. Les têtes de distillation ont une odeur moins fine, rappelant celle du citronnellol.

	Poids de la fraction 120-130° mis en œuvre	Poids de l'éther acétylique	Rhodinol saponifié bouillant de 120 à 125°	Poids spécifique du rhodinol saponifié
I.	66 grammes	62 grammes	42 grammes	0,8817 à 21°C
II.	75 —	86 —	40 —	0,8749 à 16°C

D'après ces résultats le rhodinol provenant de l'essence de la Réunion contient plus de citronnellol que celui de l'essence de géranium française. C'est ce que montre aussitôt l'essai à l'uréthane, le citronnellol diphényluréthane liquide empêchant le rhodinoldiphényluréthane de cristalliser.

On trouve :

	Employé	Uréthane cristallisé une fois
Rhodinol saponifié I	5 centimètres cubes	2,4 grammes
— — II	5 — —	0,7 —

Le traitement préalable de purification du rhodinol que nous venons de décrire est d'une grande commodité. Nous le préférons aux méthodes indiquées par Haller (1) et par Dodge (2).

Examen de quelques produits industriels à base de rhodinol.

Les produits commerciaux vendus sous les noms d' « essence de roses artificielle », de géraniol, rhodinol, etc., contiennent à côté du rhodinol des proportions variables de produits concomitants qui exercent une influence souvent énorme sur le parfum spécifique du rhodinol. Voici les résultats obtenus dans l'examen de quelques-uns d'entre eux.

« Essence de roses » de la « Société anglo-française des parfums perfectionnés » à Courbevoie près Paris. Le produit bout sous la pression ordinaire à 219-222° ; sous 10 millimètres de pression à 110-113°. Avec 1 gramme, on a obtenu 0,95 gr. d'uréthane cristallisé une fois. De la liqueur alcoolique on en a extrait encore, par addition d'eau, 0,09 gr.

« Géraniol » de la maison Schimmel et Cie à Leipzig. Le traitement de l'uréthane brut par la vapeur d'eau a entraîné des produits à odeur désagréable. L'uréthane, après une première cristallisation, pesait 0,86 gr. ; des liquides mères on en a isolé encore 0,11 gr. Les auteurs ont réussi à caractériser la nature des produits concomitants, dont la présence altère désagréablement l'odeur du rhodinol. En rectifiant 100 grammes de ce géraniol dans le vide, il reste, après le rhodinol, une huile peu volatile, fortement chlorée, qui, distillée dans un plus petit ballon, passe sans point d'ébullition fixe.

Pour reconnaître la présence du chlore dans cette huile, il suffit de la soumettre à l'essai par l'oxyde de cuivre, suivant Beilstein. On forme avec cet oxyde en poudre humectée d'eau une petite perle que l'on fixe à l'extrémité d'un fil de platine mince recourbé en boucle. On calcine dans la partie oxydante d'une flamme de Bunsen, de préférence après addition d'un petit grain de sel ammoniac jusqu'à disparition de la réaction du chlore et du sodium. On verse dans un verre de montre 5 gouttes de la fraction à point d'ébullition élevé, on y trempe la perle d'oxyde de cuivre et l'enflamme en continuent à humecter la perle jusqu'à ce que toute l'huile en soit absorbée. Avec un peu d'habitude, on arrive à ce résultat sans que la flamme s'éteigne, la petite masse poreuse d'oxyde jouant le rôle d'une mèche. La combustion de l'huile chlorée engendre de l'acide chlorhydrique et les bords de la flamme, surtout vers la fin, apparaissent colorés en vert. Si l'on reporte maintenant la perle dans la flamme du bec Bunsen, on observe une coloration verte intense de la flamme.

Le géraniol examiné se comporte donc à l'égard du rhodinol pur tout à fait comme l'essence d'amandes artificielles, préparée avec les dérivés chlorés du toluène vis-à-vis de l'essence d'amandes amères naturelle. On sait combien l'aldéhyde benzoïque synthétique est inférieure comme parfum à l'essence d'amandes amères, et la maison Schimmel et Cie a montré, il y a quelques années (3), que la cause de cette infériorité doit être recherchée dans la teneur en chlore du produit artificiel.

« Rhodinol » de la « Société chimique des usines du Rhône » anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier. Ce produit se distingue par son point d'ébullition bien constant et la franchise de son parfum. Cependant, il contient à côté du rhodinol vrai, un autre constituant que les auteurs ont isolé et caractérisé comme citronnellol.

Pour identifier cet alcool, on a préparé, par la méthode de Dodge, du citronnellol pur par réduction de son aldéhyde, et on a soumis cet alcool aux mêmes réactions appliquées précédemment au rhodinol.

Le citronnellol se comporte avec l'anhydride phtalique comme le rhodinol, et fournit l'acide citronnellolphtalique : $C^{10}H^{19}O.CO.C^6H^4.COOH$ qui se différencie de l'acide rhodinolphtalique par le point

(1) Compt. rend. 1889-103, p. 1308.
(2) *Amer. chem. Journ.*, 1800 12, p. 563.
(3) *Berichte de Sch. et Cie*, 1890 et 1891, avril.

de fusion moins élevé de son sel d'argent (118°C.) et parce qu'il ne fixe que 2 atomes de brome et non 4 au titrage.

Le citronelloldiphényluréthane, obtenu dans les mêmes conditions que le dérivé correspondant du rhodinol, est une huile incristallisable ; en solution dans le sulfure de carbone, il fixe du brome et donne des composés cristallisés dont l'étude n'a pas été poursuivie.

IV. — Considérations sur les constituants de l'essence de rose d'après les travaux précédents (*in extenso*).

Tous les auteurs qui se sont occupés récemment du rhodinol ont observé que cet alcool $C^{10}H^{17}OH$ est accompagné dans l'essence de roses d'un alcool qui lui ressemble beaucoup $C^{10}H^{19}.OH$. Markownikoff a signalé le premier que la fraction principale de l'essence de Bulgarie, qui bout entre des limites assez resserrées, est un mélange de deux composés $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$ (1).

Tiemann et Schmidt ont identifié récemment (2) l'alcool en $C^{10}H^{20}O$ avec le citronnellol, et montré qu'il accompagne constamment le rhodinol quelle que soit l'essence d'où il provienne : essences de roses, de pelargonium, d'andropogon, etc.

Nous avons montré comment on peut obtenir un rhodinol tout à fait exempt de citronnellol, et déterminer ses propriétés. Nous partageons les vues de MM. Tiemann et Schmidt touchant la multiplicité des substances dont l'ensemble détermine le parfum de l'essence de roses naturelle ; mais nous croyons que parmi ces substances le rhodinol prend une place prépondérante, tant par la noblesse de son odeur que par sa quantité.

Au citronnellol, que MM. Tiemann et Schmidt considèrent comme important au point de vue de l'odeur, nous croyons devoir dénier la qualité même de parfum De quelque façon qu'on le prépare, soit par réduction de l'aldéhyde citronnellique, soit en l'isolant d'un rhodinol commercial par l'intermédiaire de son uréthane, le citronnellol n'a jamais qu'une odeur faible, fade, aussi inférieure à celle du rhodinol que l'odeur de son aldéhyde, le citronnellal, est inférieure à l'odeur du citral.

R. Pfister a d'ailleurs montré (3) que le citronnellol ne joue d'autre rôle, dans l'essence de roses et dans les géraniols du commerce, que celui d'un agent conservateur, empêchant la trop rapide résinification du rhodinol dont l'altérabilité est extrême. La présence du citronnellol dans ces essences n'est pas indifférente à leur conservation. En diluant le rhodinol pur de 25 à 30 % de citronnellol, la modification du parfum est insignifiante, mais le mélange est beaucoup plus stable que le rhodinol pur. Ce fait est un nouvel exemple de cette loi que Victor Meyer a appliquée à la détermination de la densité de vapeur de corps très altérables

Tiemann et Schmidt ont proposé de dénommer le citronnellol gauche « citronnellol-rhodinol ». Cette proposition n'est, à notre avis, nullement justifiée. Poleck et Eckart, qui ont les premiers isolé l'alcool $C^{10}H^{17}.OH$ de l'essence de roses, ont appelé cet alcool « rhodinol ». Monnet et Barbier ont accepté cette dénomination (4), ainsi que Pertsch (5), pour les produits relativement purs qu'ils ont préparés.

Quant au *génariol* que Jacobsen avait extrait, en 1871, d'une essence d'*andropogon* d'origine inconnue, au *géraniène* obtenu par Gintl en 1879 de l'*essence de palmarosa française*, on admettra sans peine, à la lecture des mémoires de ces auteurs, que les produits qu'ils décrivent n'étaient que des mélanges. Les fractions étudiées par Semmler, de densité 0,8900 à 15°, étaient, en apparence, encore plus impures.

Quand bien même le rhodinol de Poleck et Eckart aurait contenu encore un peu de citronnellol, il était cependant exempt des impuretés à poids spécifique plus élevé et à odeur plutôt désagréable contenues dans les produits de leurs devanciers. Poleck en a dérivé par oxydation le citral, et Eckart l'a transformé en la première combinaison cristallisée dérivée du rhodinol, le tétrabromure le dipentène fondant à 125°, qu'il a caractérisé par des mesures cristallographiques.

Nous ne pouvons donc que nous ranger à l'avis de MM. Barbier et Bouveault, et repousser avec eux le nom de « géraniol » qui, en son temps, fut appliqué non à un constituant isolé de l'essence de géranium, mais à un produit impur extrait d'une huile servant à la falsification de cette essence. Ajoutons à cela que la désignation *géraniol* est appliquée dans le commerce à un produit non homogène et contenant des impuretés chlorées, de telle sorte qu'en maintenant ce nom, on ne ferait que perpétuer une erreur fâcheuse. La proposition de MM. Barbier et Bouveault d'appliquer au rhodinol la désignation de lémonol est superflue, dès lors que nous avons démontré l'identité de prétendu « géraniol » avec le rhodinol d'Eckart et Poleck, identité dont on pouvait à peine se douter, à ne consulter que l'odeur des produits, mais que les dérivés bien caractérisés, obtenus par des moyens chimiques, mettent hors de toute contestation.

Il nous semble donc juste de conserver à l'alcool $C^{10}H^{17}.OH$, isolé d'abord par Poleck et Eckart, le nom même que lui ont donné ces savants et nous espérons que ceux de nos confrères qui étudient ces questions au point de vue purement scientifique se rangeront à notre avis. Ce nom semble d'autant plus heureusement choisi qu'en même temps il rappelle, par son éthymologie, la rose d'où il fut extrait pour la première fois à l'état pur, et en même temps, la coloration rouge rosée qu'il prend au contact d'un grand nombre de réactifs et qui permet de le distinguer des alcools analogues qui l'accompagnent d'ordinaire.

---

(1) *Berichte* 1890 23 p. 3191.
(2) *Ibid*, 1896-29, p. 921.
(3) Voir plus loin.
(4) Compt. rend. (1893) 117, p 1092.
(5) Br. allemand, n° 80007 *Monit. scient.* 1895, p. 202 des brevets.

Sur les propriétés du rhodinol d'Eckart et sa préparation au moyen des essences de géranium.

Par **M. le Dr R. Pfister**
de la Société chimique des Usines du Rhône (*Chemiker Zeitung* 1897 p. 38).

Les travaux de Poleck (1) et d'Eckart (2) ont mis en lumière ce fait, sur lequel s'appuient toutes les tentatives récentes de reproduction du parfum de la rose par voie synthétique, que, parmi les principes odorants de l'essence de roses, c'est un alcool en $C^{10}H^{17}.OH$ qui occupe une place prépondérante. Ces savants ont isolé cet alcool à l'état de pureté analytique, et en ont fait connaître quelques dérivés caractéristiques. D'un autre côté, Monnet et Barbier ont montré que ce même alcool se trouve dans les essences de géranium distillées de diverses variétés de *pelargonium*. Ainsi se trouvait indiquée la voie permettant de préparer industriellement le rhodinol. Le procédé imaginé dans ce but par Monnet (3), et exploité par la Société chimique des usines du Rhône à Lyon, consiste, dans ses grandes lignes, à soumettre d'abord l'essence de pelargonium à la rectification fractionnée sous une pression aussi réduite que possible. On obtient ainsi un rhodinol bouillant entre quelques degrés, encore mélangé d'autres alcools et d'hydrocarbures ou de composées neutres. On le traite par l'anhydride acétique pendant 8 heures à 140-145° dans des autoclaves émaillés, au bain d'huile. L'éthérification est nette et presque quantitative. Le produit acidylé est fractionné à nouveau dans le vide; cette opération élimine les composés non alcooliques dont le point d'ébullition est voisin de celui du rhodinol, mais assez éloigné de celui de l'acétate de rhodinol qui bout à plus haute température.

On saponifie enfin l'acétate rectifié, ce qui n'offre aucune difficulté, et on obtient, par une dernière rectification dans le vide du produit saponifié, un rhodinol commercialement pur, sous forme d'huile éthérée incolore, fluide et de point d'ébullition bien constant.

On peut employer à cette préparation toute essence de géranium provenant d'un véritable *pelargonium*. Les résultats ne sont pas les mêmes si l'on part de substituts comme les essences de palmarosa ou de citronnelle, ainsi que l'ont tenté sans succès Schimmel et Cie de Leipzig. Sous cette réserve que l'essence à mettre en œuvre doit être une véritable essence de géranium (pelargonium), on peut extraire le rhodinol des essences de toutes provenances, le choix étant guidé seulement par la question de prix. C'est ainsi que la Société chimique des usines du Rhône travaille de préférence les essences de géranium de la Réunion, quoique relativement pauvres en rhodinol, en raison de leur bas prix.

Les travaux de H. Erdmann et P. Huth (4) ont conduit à une élégante méthode d'identification du rhodinol qui permet de séparer cet alcool sous la forme d'un composé bien cristallisé, peu soluble, et même de le doser approximativement dans une essence. Grâce à cette réaction, on a pu lever définitivement les derniers doutes qui pouvaient rester touchant l'identité du rhodinol de Poleck et Eckart avec le rhodinol extrait des essences de géranium par le procédé de Monnet.

Ajoutons à cela que F. Tiemann et R. Schmidt n'ont trouvé dans le rhodinol de l'essence de roses, purifié par fractionnement d'autres corps étrangers, qu'environ 25 $^0/_0$ de citronnellol, et que cette composition est à peu de chose près celle du rhodinol commercial.

Il semblerait à première vue que la fabrication des parfums artificiels dût tendre à produire un rhodinol chimiquement pur à 100 $^0/_0$. Cependant, diverses observations semblent prouver qu'un pareil produit remplirait moins bien son but que le rhodinol commercial de la Société chimique des usines du Rhône qui se trouve dilué, comme l'essence de roses elle-même, avec une certaine proportion de citronnellol, alcool indifférent, à odeur faible et douceâtre. Dans un pareil mélange, en effet, le rhodinol est plus stable qu'à l'état de pureté chimique où il est extrêmement sujet à s'altérer et à perdre son précieux parfum. On sait que Victor Meyer a montré que les corps qui ne peuvent se distiller sans décomposition à l'état pur peuvent bouillir sans se décomposer lorsqu'on les dilue avec une substance volatile à peu près à la même température. Le rhodinol offre un exemple de cette loi générale : mélangé à du citronnellol, il distille dans le vide sans que la qualité de son parfum en souffre ; s'il est distillé pur et débarrassé de citronnellol, il subit une altération, légère sans doute, mais suffisante pour modifier désagréablement son parfum et le rendre impropre à tout emploi dans la parfumerie fine.

Si l'on chauffe le rhodinol à température élevée, il éprouve de profondes modifications, même en présence de citronnellol. C'est ainsi qu'en chauffant avec de l'eau à 240-250° un rhodinol contenant beaucoup de citronnellol, Wallach a fait disparaître l'odeur du rhodinol et n'a plus extrait du produit de la réaction que du citronnellol, qu'au premier abord il prit pour une nouvelle substance.

Assurément, nous nous rangeons à l'avis du professeur Tiemann qui écrit : « La reconstitution totale artificielle du parfum des fleurs, en tant qu'il s'agit de parfums composés, comme c'est le cas pour la rose, offrira encore pendant longtemps les mêmes difficultés que la substitution à un bon vin naturel d'un vin artificiel qui l'équivaille vraiment. » Cependant, nous pouvons aujourd'hui affirmer que le rhodinol $C^{10}H^{17}.OH$, caractérisé par son diphéyluréthane fondant à 84° (82°,2 corrigé, d'après Erdmann et Huth) est le principal facteur du parfum de la rose. Les différences qu'on observe dans la valeur, comme parfum, entre les marques commerciales, par exemple entre le « géraniol » de Schimmel et Cie et le « rhodinol » des Usines du Rhône, montrent une fois de plus que les préparations « chimiquement pures » peuvent n'avoir pas, au point de vue de leur emploi, la même valeur. Ainsi que le dit H. Erd-

(1) Verhandlungen d. Ges. naturf. Halle a. S. 1891.
(2) *Arch. de Pharm*, 1891-229, p. 355.
(3) Brevets en Allemagne sous le no D. R. P. 80007, en France sous le no 234540 Voir brevets du *Moniteur* 1894, p. 139.
(4) Voir plus haut.

mann. « le nez et la bouche apprécient quelquefois, avec la plus grande netetté, de minimes propor-
« tions d'impuretés qui échappent à l'analyse chimique. Entre le rhodinol de l'essence de roses et celui des « essences de géranium, de palmarosa ou citronnellol, il existe des diversités du même ordre qu'entre « l'alcool de vin et l'alcool de grains, de pomme de terre ou de betteraves ».

Sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues.

Par **MM. J. Bertram** et **E. Gildemeister**.

(*Journ. f. prakt. Chemie*, décembre 1897, p. 507).

Aux critiques formulées par Erdmann et Huth et par R. Pfister (1), les chimistes de la maison Schimmel et Cie répondent par un mémoire dont nous reproduisons les passages caractéristiques, laissant de côté tout ce qui est pure polémique.

Les auteurs se sont assurés, en examinant diverses préparations de rhodinol obtenues suivant Jacobsen par l'intermédiaire de la combinaison double au chlorure de calcium, qu'elles sont toujours exemptes de chlore lorsqu'on opère de la façon suivante.

Soit, par exemple, à extraire le géraniol de l'essence de palmarosa. On malaxe soigneusement au mortier 200 grammes d'essence avec un poids égal de chlorure de calcium sec en poudre fine. Lorsque la masse que la réaction a chauffé vers 30-40°C. commence à se concréter, on la place sous l'exsiccateur, et onl'abandonne pendant quelques heures en un endroit frais. Elle se solidifie alors, et peut être pulvérisée ; on délaie au mortier avec de l'éther anhydre, de la benzine ou de l'éther de pétrole, jette sur filtre à succion, délaie encore avec le même solvant et lave jusqu'à complète disparition des constituants non combinés avec le chlorure de calcium.

La substance ainsi obtenue, poudre solide, d'un blanc de neige, mélange de géraniol-chlorure de calcium et d'un excès de chlorure de calcium, est décomposée par l'eau. Le géraniol brut qui se sépare donne une forte réaction du chlore. Toutefois, cette réaction n'est pas due à des combinaisons organiques chlorées ; elle résulte de la solubilité du géraniol-chlorure de calcium dans le géraniol, car il suffit de quelques lavages à l'eau tiède pour obtenir un produit exempt de chlore.

La distillation à feu nu du géraniol brut, non débarrassé de toute trace de chlorure de calcium, donne naissance à des produits organiques chlorés.

Les auteurs pensent que le nom de géraniol doit être maintenu pour l'alcool en $C^{10}H^{18}O$ extrait des essences de roses et analogues. A l'encontre des arguments que fait valoir E. Erdmann pour dénommer ce composé « rhodinol » ils invoquent d'autres raisons, dont la principale, pensons-nous, est que, de cet alcool, dérivent l'aldéhyde *géranial* et *l'acide géranique*, de même que le citronnellal et l'acide citronnellique dérivent de l'alcool $C^{10}H^{20}O$: citronnellol.

Tel n'est pas l'avis de Poleck, un des premiers pionniers dans le domaine de l'essence de roses, comme il ressort du mémoire suivant.

Sur la question du rhodinol.

Par **M. Th. Poleck**.

(*Journal f. prakt. Chemie*, t. LVI, 1897, p. 315).

Le récent travail de MM. H. Erdmann, P. Erdmann et Huth sur les constituants de l'essence de roses et des essences analogues, où ces auteurs se voient obligés de défendre le nom que j'ai proposé autrefois avec Eckart pour le constituant alcoolique de cette essence, m'oblige à reparler des premiers travaux publiés sur ce sujet. Ces travaux ont été entrepris en 1890 au laboratoire de l'Institut pharmaceutique de cette université (2) par Ulrich Eckart. A la même époque, dans le même laboratoire et sous ma direction, Semmler, actuellement professeur à Greisswald, étudiait l'essence de géranium de l'Inde, produit d'une graminée (*Andropogon Schœnanthus*, L.). Ces travaux se poursuivaient donc parallèlement.

La nature chimique de l'essence de roses était tout à fait inconnue lorsque Eckart entreprit son travail. La question, à ce moment, était d'autant plus intéressante, que la maison Schimmel et Cie venait de mettre dans le commerce de l'essence de roses distillée en Allemagne en concurrence avec l'essence de Turquie.

C'est au chef de cette maison, M. Fritzsche, que nous dûmes les essences nécessaires pour ce travail, essences d'Allemagne et de Turquie, et c'est lui qui nous fut garant de leur pureté.

Dans son travail très étendu (3) Eckart mit en lumière tout d'abord la concordance des propriétés physiques et chimiques des essences, d'Allemagne et de Turquie, puis l'existence dans la partie liquide, comme constituant principal, d'un alcool primaire non saturé qu'il dénomma, avec mon assentiment, *rhodinol*. Sa formule $C^{10}H^{18}O$ et sa nature chimique furent établies par la préparation d'un aldéhyde et d'un acide, ainsi que par un grand nombre de dérivés : les combinaisons avec le sodium ou les halogènes, les éthers dérivés, acétate, benzoate, la détermination de la densité de vapeur. La réfraction

---

(1) Voir les articles précédents.
(2) Breslau.
(3) *Monit. scient.*

moléculaire de l'alcool et de son aldéhyde y faisait ressortir l'existence de deux liaisons éthyléniques, et la transformation du rhodinol en dipentène faisait ressortir ses liens avec la série aromatique. Peu avant, Semmler [1] était arrivé aux mêmes constatations pour l'alcool de l'essence de géranium indien ; mais de plus, et c'est là un point important, il avait montré qu'un composé de la formule $C^{10}H^{18}O$ avec deux liaisons éthyléniques ne peut pas être formé par un anneau fermé d'atomes de carbone, et qu'il ne peut être constitué que par une chaîne ouverte. C'est donc Semmler qui fit connaître le premier composé naturel du genre des camphres oléfiniques, et Eckart qui montra, avec le rhodinol, un second représentant de ce type.

On ne m'en voudra pas d'exprimer à cette occasion le contentement d'avoir vu éclore ces travaux de Semmler, montrant une nouvelle classe de composés et ouvrant la voie à toutes les recherches analogues qui ont suivi, dans le laboratoire de notre université. L'étude des réfractions moléculaires, qui, déjà pour le safrol, avait donné, en 1884, des résultats intéressants, prouvait ainsi, à nouveau, sa fécondité.

Eckart avait noté l'activité optique, faible il est vrai (— 2°7) du rhodinol. Cette circonstance et quelques divergences dans le point d'ébullition, déterminé d'après la méthode depuis reconnue peu exacte de Siwoloboff, rendaient douteuse l'identité du rhodinol avec le géraniol dont Semmler avait entre temps poursuivi l'étude, malgré la similitude d'allures chimiques des deux corps. Eckart regarda le rhodinol comme un isomère du géraniol et fit intervenir le carbone asymétrique dans son schéma moléculaire.

En étudiant le composé du rhodinol avec le chlorure de calcium, découvert par Jacobsen, Bertram et Gildemeister ont montré [2] que le rhodinol isolé de cette combinaison est inactif, que la faible déviation observée par Eckart est due à un compagnon du rhodinol, dont la minime proportion n'a pas permis d'en poursuivre l'étude. Pour le reste, ces auteurs confirment les résultats d'Eckart ; mais ils proposent de dénommer ultérieurement le principal constituant alcoolique de l'essence de roses *géraniol* au lieu de *rhodinol*.

Comme, dans l'intervalle, Tiemann et Semmler avaient identifié l'aldéhyde du rhodinol avec celui du géraniol, le citral, l'identité des alcools extraits des essences de roses, de pelargoniums et de graminées devenait incontestable.

Récemment enfin, le Professeur Erdmann de Halle a repris l'étude de l'essence de roses et de son alcool principal. Non seulement il a confirmé dans leur entier tous les résultats du travail d'Eckart, mais il a préparé une série de nouveaux dérivés du rhodinol, intéressants pour l'identification et la préparation à l'état de pureté de cet alcool et de ses analogues. Le rhodinol est donc un composé chimique parfaitement défini, dont la dénomination répond absolument à l'origine, comme le soutient Erdmann.

Il n'existe par conséquent aucune raison, encore moins une justification pour un tiers, pour changer le nom de rhodinol, appliqué par Eckart et par moi au principal constituant de l'essence de roses, en celui de géraniol.

Les essences de géranium du commerce proviennent des familles végétales les plus diverses. L'essence d'andropogon des Indes, étudiée par Jacobsen et Semmler, ne provient sûrement pas d'une géraniacée, mais d'une graminée. Et lorsque, plus tard, Monnet et Barbier [3] préparèrent le même alcool en partant d'une géraniacée, le *pelargonium odoratissimum*, le rhodinol était déjà connu. Les deux auteurs adoptèrent d'emblée le nom. Bien que l'identité du géraniol et du rhodinol soit un fait acquis, il n'en reste pas moins vrai que le constituant principal de l'essence de roses, aussi bien que le constituant principal de la véritable essence de géranium, ont reçu, lorsqu'ils ont été pour la première fois isolés à l'état de pureté, le nom de rhodinol [4].

Devant ces faits, il semble vraiment singulier qu'on veuille remplacer la dénomination, à tous égards justifiée, du rhodinol par celle de préparations commerciales mal définies, qui jusqu'ici n'ont servi que de substituts à l'essence de roses ou d'agents pour la falsifier. La vérité est que ces essences de géranium, dont quelques-unes ne proviennent même pas de géraniacées, contiennent en proportions variables le même alcool qui domine dans l'essence de roses, c'est-à-dire le rhodinol.

MM. Tiemann et Schmidt, dans leur mémoire sur « les combinaisons de la série du citronnellal » [5] donnent le nom de rhodinol à la citronnellone gauche ; je proteste au nom d'Eckart contre cette manière de faire. Nous avons appelé rhodinol le constituant principal de l'essence de roses et fixé sa composition $C^{10}H^{18}O$.

Sous aucun prétexte il ne peut être licite d'appliquer ce nom à un composé dont la molécule contient deux atomes d'hydrogène de plus. Tiemann et Schmidt n'eussent certainement pas choisi ce nom pour un corps qui n'existe dans l'essence de roses qu'en minime proportion, s'ils s'étaient rendu exactement compte de la portée de ce changement de nom.

J'espère que ces observations suffiront pour que nos collègues rendent aux premiers chercheurs de l'essence de roses la justice qui leur est due.

---

(1) *Berichte* 1890, t. XXIII, p. 1098.
(2) *J. pr. Ch.*, 1894 t. XLIX, p. 517.
(3) *Compt. rend.*, 1893, p. 1092. *Monit. scient.*, 1893, p. 738 et 1894, pp. 788, et 790.
(4) Ici une note d'un caractère purement polémique à l'adresse de M. Barbier, que nous pensons inutile de reproduire.
(5) *Berichte d. d. ch. G.*, 1896, t. XXIX, p. 923.

Sur l'essai de l'essence de roses.

Par **M. F. Dietze**.

(*Suddeutsche Apoteker Ztg*, XXXVII, n° 89, p. 835).

L'auteur croit que la comparaison des coefficients d'acidité, d'éthérification et de saponification peut donner d'utiles indications sur la pureté ou la sophistication d'une essence de rose.

Voici les chiffres qu'il a obtenus en comparant un certain nombre d'essences, les unes présentant toutes garanties d'authencité, les autres douteuses, avec les essences de géranium.

Nature des essences	Indice d'acidité	Indice d'éthérification	Indice de saponification
1er Groupe : Essences de roses pures :			
1. Essence d'Allemagne de Schimmel et Cie	2,1	6,5	8,6
2. Essence de S. Seraphimoff et Cie, à Kazanlik	1,2	8,0	9,2
3. Essence de Turquie (Schimmel et Cie)	1,4	7,5	8,9
2e Groupe : Essences de roses douteuses commerciales :			
1. Marque *K*	2,1	14.9	17,0
2. Marque *Ja*	1,8	18,7	20,5
3. Marque *Jb*	2,2	17,2	19,4
4. Marque *Fa*	2,6	10,8	13,4
5. Marque *Fb*	1,4	11,2	12,6
3e Groupe : Essences de géranium :			
1. Essence française *a*	6,8	47,9	54,1
2. Essence française *b*	5,0	54,1	59,1
3. Essence d'Afrique	7,5	45,6	53,1
4. Essence d'Espagne	9,8	71,9	81,7
5. Essence d'Espagne	3,4	71,9	75,3
6. Essence de géranium de l'Inde	1.5	31,0	32,5
7. Essence de géranium de l'Inde	1,8	32.5	27,8

Il a de plus examiné une essence de géranium (Tersche) employée en Bulgarie pour falsifier l'essence de roses et dont voici les caractères :

Poids spécifique à 15° C	0,8922
Pouvoir rotatoire	— 0°40′ à 20° C
Indice d'acidité	1,3
Indice d'éthérification	20,9
Indice de saponification	22,2

D'après l'indice de saponification relativement faible, il n'est pas douteux que c'est un géranium indien auquel on avait affaire.

La différence entre les essences de roses et les essences de géranium ressort encore plus évidente, lorsque l'on compare les rapports entre l'indice d'acidité et l'indice d'éthérification, comme l'a fait Dieterich pour les cires. Ainsi l'on a :

a. Essence de roses véritable n° 1	1 : 3,1
b. » » » n° 2	1 : 6,6
c. » » » n° 3	1 : 5,4

tandis que, pour les géraniums indiens (de l'andropogon Schœnanthus) on a :

a. Essence indienne n° 6	1 : 20,7
b. » » n° 7	1 : 14,4
c. » employée en Turquie	1 : 16,1

Assurément cette méthode ne permet pas de déterminer quantitativement la fabrication d'une essence de roses par du géranium, en raison de la teneur variable de cette dernière essence en éthers ; cependant, il est possible déjà de déceler une addition d'environ 5 % (?) de géranium. Une addition de 5 % d'essence indienne à l'essence de roses ayant l'indice d'éthérification 9 porterait cet indice vers 10. D'égales doses de géranium de France ou d'Espagne augmenteraient encore l'écart.

Provisoirement, dit l'auteur, et en l'absence de méthode plus précise, on peut demander à l'essence de roses les caractères suivants :

1° Le poids spécifique ne doit pas dépasser 0,870 à 15°C.

2° Le point de solidification ne doit pas être inférieur à 15 ou 20°C.

3° Le pouvoir rotatoire pour un tube de 100 millimètres calculé pour 20°C. ne doit pas dépasser — 1°30 (1).

(1) On sait que les essences de Perse et de France dévient sensiblement au-delà de cette limite ; mais les quantités produites sont si faibles que ces essences n'ont pour ainsi dire aucun rôle commercial. Il serait d'ailleurs intéressant de vérifier si ces essences ont, comme leurs congénères d'Allemagne et de Turquie, un faible indice de saponification.

4° L'indice de saponification ne doit pas dépasser 9,5 à 10. Kremel avait indiqué la limite de 10 à 11 pour cet indice, et le rapport de l'indice d'éthérification à l'indice d'acidité doit être inférieur à 7.

Les indices de saponification ont été déterminés suivant la méthode habituelle par une ébullition d'une demi-heure avec de la potasse alcoolique demi-normale et titrage en retour au moyen d'acide sulfurique demi-normal avec indicateur phénolphtaléïne.

Sur l'essai des essences de roses.

Par **M. le Dr P. N. Raikow.**

du Laboratoire de l'Ecole supérieure de Sofia (*Chem. Ztg*, 1898, p. 149).

Le mémoire qui précède donnant un moyen, qui jusqu'ici manquait absolument, de reconnaître la pureté des essences de roses, a éveillé beaucoup d'intérêt dans le monde des producteurs et commerçants en essences. Le Dr P. N. Raikow ayant préparé lui-même avec le Dr Tscherwen-Ivanoff, sur les lieux de production en Turquie, divers échantillons d'essence de roses, leur a appliqué la méthode d'essai de R. Dietze.

Comme chez nous, dit-il, l'essence de roses n'est pas préparée seulement avec la rose rouge (R. centifolia) mais aussi, quoiqu'en quantités minimes, avec d'autres sortes et variétés, roses roses ou blanches, j'ai examiné non seulement des essences produites avec les roses mélangées, suivant la pratique courante, mais aussi des essences provenant d'espèces de roses déterminées. Les essences 1, 2 et 3 du tableau suivant proviennent de roses mélangées; le n° 4 est fait de rose rouge (R. centifolia) exclusivement; le n° 5 provient d'une variété de roses inférieures. Les nos 6 et 7 sont obtenus par des procédés spéciaux, et la seconde, connue dans le nom d' « essence verte » est fort recherchée et se paye plus cher que l'essence courante. Le n° 8 enfin, produit de la maison S. Seraphimoff et Cie de Kazanlik, est le même échantillon qu'a fourni cette maison à Dietze et auquel cet auteur a trouvé l'indice d'acidité 1, 2 et l'indice de saponification 9, 2.

Dans le tableau figurent, pour comparaison, deux sortes d'essence de géranium : l'une de Turquie, l'autre de France, qui m'ont été fournies par la maison Dr H. Kœnig et Cie à Leipzig-Plagwitz.

En ce qui touche le point de solidification de l'essence de roses, il faut observer que ce terme est impropre, qu'il ne peut être question, dans l'espèce, d'un point de solidification, et qu'il serait plus exact de parler d'un point de sursaturation du stéaroptène de l'essence de roses dans l'éléoptène. Le seul point qu'on puisse déterminer est la température où apparaissent dans le liquide les premières paillettes cristallines, et ce sont ces températures qui figurent dans mon tableau. Elles n'ont, cela va de soi, qu'une valeur relative et circonstancielle, dépendant absolument des conditions de l'expérience. Voici comment je les ai déterminées :

Dans un tube à essai d'environ 15 millimètres de diamètre, je verse 10 centimètres cubes d'essence, et je dispose un thermomètre, de manière que son réservoir plonge en totalité dans l'essence sans toucher la paroi du tube. Avec la main j'échauffe le contenu du tube à 4-5° au-dessous du point de saturation, et je l'agite un instant lorsqu'il est devenu parfaitement limpide. L'appareil, fixé à un support, est abandonné à lui-même, et l'on note le degré marqué par le thermomètre à l'apparition de la première parcelle cristalline. Là-dessus, j'échauffe de nouveau le tube, et j'observe une seconde température de cristallisation. Les premiers cristaux apparaissent toujours dans l'axe de la colonne liquide, vers le fond du tube. Deux observations successives faites avec soin donnent toujours le même degré de cristallisation.

Voici le tableau de mes résultats :

Essences de roses	Poids spécifique à 27°5 rapporté à l'eau à 15°	Température de cristallisation	Pouvoir rotatoire tube de 100 mm. à 25°C	Indices			Rapports
				1 Acidité	2 Saponification	3 Ethérification	3/1
N° 1	0,8531	22°,5	— 2°12'15"	1,6	17,7	16,1	1 : 10,1
2	0,8583	20°,5	— 2° 6'50"	2,3	16,5	14,2	1 : 6,1
3	—	22°,5	— 2°38'40"	1.5	16,9	15,4	1 : 10.2
4	0,8659	18°,5	— 2°35'	0,8	13,1	12.3	1 : 15,4
5	—	22°,5	— 2°45'	2,5	16,8	14,3	1 : 5,7
6	—	14° 5	— 1°43'40"	—	17,8	—	—
7	—	27°,2	— 3°28'30"	2,7	21,1	18,4	1 : 6,8
8	0,845 (1)	24°,3	— 3° 3'50"	1,3	10,8	9,5	1 : 7,3
Essences de Géranium :							
de Turquie	0,8867 à 27°,5 0,8960 à 15°		+ 0°41'20"(2)	1,0	39,6	38,6	1 : 38,6
de France .	0,8869 à 27°,5 0,8971 à 15°		— 7°52' (2)	7.7	62,8	55,1	1 : 7,2

(1) Pour essence à 27°5, eau à 17°5. — (2) A 19°C.

Si l'on examine au moyen de ces résultats la valeur des critériums de pureté proposés par Dietze, on trouve :

1° *En ce qui concerne le poids spécifique* : les chiffres trouvés pour l'essence de roses sont à la vérité bien inférieurs à ceux des essences de géranium, et ne dépassent pas la limite 0,870. Cependant, on ne peut, par le poids spécifique seul, affirmer qu'une essence de roses n'a pas été additionnée de géranium. Les poids spécifiques pour diverses essences de roses pures varient en effet dans des proportions assez fortes pour qu'on puisse ajouter à une essence de roses légère des doses non négligeables de géranium sans outrepasser la limite indiquée. Ainsi, le mélange de six parties d'essence de roses à poids spécifique 0,845 et de quatre parties de géranium de l'Inde à poids spécifique 0,8922 donnerait un poids spécifique de 0,8639.

2° *En ce qui concerne le point de sursaturation* ou de solidification suivant Dietze, comme cet auteur n'indique pas la façon dont il détermine cette température, je ne puis me prononcer sur la valeur de ce critérium.

3° *Pouvoir rotatoire*. Mes essences de roses pures donnent des chiffres supérieurs à ceux trouvés par Dietze, si bien que, si l'on prenait pour vraie la limite indiquée par cet auteur, toutes devraient être tenues pour falsifiées. Ce fait est d'autant plus remarquable que la marque S. Seraphimoff, sur laquelle Dietze s'est basé pour fixer sa limite, possède un pouvoir rotatoire plus que double de celui que Dietze admet comme maximum pour l'essence pure. D'ailleurs, cet auteur semble ignorer qu'il existe des essences de géranium dextrogyres, ce qui rend la déviation optique tout à fait illusoire pour l'appréciation d'une essence de roses.

4° Le quatrième critérium, la détermination du rapport des indices d'éthérification et d'acidité, forme en réalité le nœud du travail de Dietze. Il cite des chiffres d'expérience à l'appui. Mes résultats pour la marque S. S. s'écartent peu des siens, bien que le rapport résultant de mes essais dépasse de 0,8 la limite admise par Dietze. Mais, pour toutes les autres essences pures, je trouve les valeurs de ce rapport bien supérieures à 10, variant de 13,1 à 21,1 et coïncidant plutôt avec les valeurs trouvées par cet auteur pour le groupe des essences commerciales qu'il estime *douteuses*.

L'auteur s'étend ici sur les précautions qu'il a prises pour déterminer les indices d'éthérification et de saponification en employant la méthode indiquée par Dietze. Il conclut :

Quelques-uns des rapports que j'ai trouvés sont inférieurs à la limite de Dietze ; mais plusieurs autres la dépassent de beaucoup, presque du double. Il en est de même d'ailleurs des rapports trouvés par Dietze lui-même pour les essences de géranium de France et d'Afrique, et la limite qu'il établit en considérant une seule sorte de géranium, le géranium de l'Inde, ne peut donc être sérieusement défendue.

En résumé, aucun des quatre moyens de contrôle proposés pour reconnaître la pureté d'une essence de roses ne résiste à l'examen par les faits, et la question de l'essai de l'essence de roses reste ouverte comme avant.

Note sur la préparation du carbonate de menthol.

Par **M. Erdmann**.

(J. f. prakt. Chemie, 1897 — 56, p. 43).

Le menthol paraît avoir été appliqué avec succès en médecine dans ces dernières années ; mais son emploi est souvent limité par l'action caustique qu'il exerce sur les muqueuses, et quelques auteurs ont proposé de lui substituer le carbonate de menthol.

Ce produit a été décrit par G. Arth (1) qui l'obtient en faisant agir le gaz cyanogène ou le chlorure de cyanogène sur le menthol-sodium. Le produit principal de cette réaction est le menthyluréthane, et le carbonate de menthol ne prend naissance que comme produit accessoire, en petite quantité.

La méthode à la pyridine, employée pour produire des substitutions à l'hydrogène fonctionnel des alcools terpéniques, donne un moyen rapide et commode de préparer le carbonate de menthol. Voici comment on opère :

A une dissolution de :

Menthol.	30 grammes
Chloroforme	30 cent. cubes
Pyridine (anhydre).	25 » »

on ajoute par portions une solution chloroformique de phosgène contenant 10 grammes $COCl^2$, en agitant bien. On laisse en repos, à la température ordinaire durant vingt-quatre heures, puis, sans séparer les deux couches de liquide, on traite par la vapeur d'eau. Il passe en même temps que la pyridine des traces de menthol non combiné. Le résidu est formé de carbonate de menthol cristallin qu'on lave à l'eau chaude et recristallise dans beaucoup d'alcool chaud. Le carbonate, peu soluble dans ce liquide froid, se dépose en longs prismes blancs, fondant exactement à 105°.

La réaction est presque quantitative.

---

(1) *Ann. chim , et phys.*, 1886 — 7 — p. 469.

Du rôle de l'ozone dans la production des parfums artificiels

Communiqué par **M. Trillat.**

Les travaux dont nous allons donner la description et le résultat ont pour but de rechercher :

1° Si l'ozone tel qu'il est produit par les appareils de la Société Anglo-Française de Courbevoie est susceptible d'agir sur l'iso-eugénol, l'iso-safrol, l'anéthol et leurs isomères : l'eugénol, le safrol et l'estragol, de manière à les oxyder en aldéhydes correspondantes, c'est-à-dire en vanilline, héliotropine, aubépine.

2° De rechercher si les procédés peuvent être considérés comme pratiques et utilisables dans l'industrie pour la préparation de ces corps.

Nous allons d'abord examiner l'action de l'ozone sur les produits cités plus haut, en faisant passer un courant de ce gaz à travers leurs solutions acétiques. Ces essais, portant sur de petites quantités de produit, pourront être considérés comme expériences de laboratoire.

On peut supposer, d'autre part, et l'expérience le prouve, que les réactions d'oxydation peuvent varier avec le facteur quantité : il sera donc utile de suivre une opération en grand dans la fabrication, et de donner une appréciation sur le côté pratique, s'il existe, de ce nouveau procédé de fabrication.

Ce travail sera divisé en trois parties : 1° Expériences de laboratoire ; 2° Expérience en grand ; 3° Appréciations et conclusions.

I. — Expériences de laboratoire

Appareil ozonateur. — L'appareil est constitué par une plaque d'ardoise maintenue sur une table à l'aide de supports isolants. Cette plaque est recouverte d'une feuille d'aluminium de 2 millimètres d'épaisseur. Au centre est percé un trou dans lequel on produit l'aspiration d'ozone.

Sur la plaque d'aluminium à une distance de 2 millimètres, est posée une glace de verre de 7 à 8 millimètres d'épaisseur, argentée et étamée sur la face opposée à celle qui regarde la plaque d'aluminium. Si l'on met en communication avec les deux pôles d'un transformateur produisant un courant alternatif, d'une part, la plaque d'aluminium, d'autre part, la partie argentée de la glace de verre, l'effluve jaillit dans l'espace compris entre la plaque d'aluminium et la lame de verre, et l'on recueille l'ozone formé en faisant une aspiration par le trou situé au centre de l'appareil.

Le transformateur qui actionne l'appareil de laboratoire est un transformateur Swinburne, produisant un courant à la tension de 8000 volts. Le courant alternatif qui actionne ce transformateur est à la tension de 100 volts et vient d'un alternateur qui donne 80 périodes par seconde.

Avant d'actionner l'appareil à ozone, le courant passe à travers un condensateur formé d'une lame de verre étamée sur ses deux faces, et se décharge ensuite dans l'appareil à l'aide d'un circuit ouvert, en produisant une étincelle très bruyante qui indique que la décharge est oscillatoire.

Dispositif adopté pour les expériences de laboratoire. — Un courant d'air ozonifié passe d'abord dans un flacon laveur de 2 litres contenant de la soude à 36° (environ 1 kilo), puis, de là, dans un compteur à niveau d'eau, d'une disposition spéciale, qui permet de calculer par différence de niveau la quantité d'air ozonifié entraîné. Le courant se rend ensuite dans un flacon d'une capacité de 1 litre 1/2 environ, contenant le liquide à oxyder ; enfin, à la suite de ce flacon, se trouvent deux autres flacons : le premier destiné à retenir le liquide qui a pu être entraîné, le second contenant une solution d'iodure de potassium et servant à constater si l'ozone a été arrêté dans le flacon précédent.

Un thermomètre, placé à l'intérieur du premier flacon contenant le produit à oxyder, permet de suivre la température dans le courant de l'expérience.

Le poids du liquide sur lequel on a opéré a varié de 50 à 100 grammes ; la quantité d'acide acétique glacial employé comme dissolvant a varié de 50 à 300 grammes. La température de la salle d'opération n'a pas dépassé 15 degrés ; la durée totale du passage de l'air ozonifié a été de 1 heure à 4 heures.

Pendant le cours de l'opération, on a eu soin de noter l'élévation de température, et l'on a constaté que l'ozone ne s'échappait pas.

Le liquide ozonifié était ensuite distillé dans le vide à la température du bain-marie, de manière à enlever tout l'acide acétique, puis étendu d'éther et traité trois ou quatre fois par du bisulfite de soude, afin de former la combinaison bisulfitique.

Selon les cas, ainsi qu'on le verra plus loin, il est nécessaire, pour isoler la combinaison bisulfitique complètement, de se servir d'un bisulfite de soude très concentré.

Cette opération sépare la partie oxydée de la partie non attaquée. La combinaison bisulfitique était traitée à l'éther afin d'enlever les portions de liquide non transformé ayant échappé au premier traitement, puis chauffée à une douce chaleur en présence d'une quantité correspondante d'acide sulfurique, de manière à décomposer exactement la combinaison de bisulfite.

On a eu soin de ne pas dépasser une température de 95° afin d'éviter la résinification.

Après la séparation totale de l'acide sulfureux, il ne restait plus qu'à extraire l'aldéhyde formée au moyen de deux ou trois lavages à l'éther. On obtenait ainsi l'aldéhyde brute qui était purifiée, soit par des cristallisations successives, soit par distillation dans le vide.

Oxydation de l'iso-eugénol. — *a*) 50 grammes d'iso-eugénol d'un point de distillation de 250°, ont été placés dans un flacon et additionnés de 150 grammes d'acide acétique. La durée du passage de l'air ozonifié a été d'une heure. La différence de potentiel aux bornes pouvait être évaluée à 7 000 volts ; l'ozonateur était à 80 périodes par seconde. La quantité approximative d'air ozonifié a été d'environ 1 600 litres par heure. L'appareil étant mis en marche, nous avons constaté qu'au début de l'opération il se formait quelques fumées blanches dans le flacon.

Rappelons que le même fait se produit dans l'oxydation de l'iso-eugénol par l'acide chromique.

Température du laboratoire.	14°
» initiale du liquide expérimenté.	15°
Après 10 minutes de courant	16°
» 15 »	17°
» 30 »	18°,5
» 45 »	19°

Après ce laps de temps, la température est demeurée stationnaire.

La durée du passage du courant d'air ozonifié a été de une heure. Le liquide a été distillé ensuite dans le vide de manière à enlever l'acide acétique ; le résidu, après avoir été étendu de 200 centimètres cubes d'éther, a été traité trois fois successivement par 50 grammes de bisulfite de soude à 30°.

A la suite d'un lavage à l'éther ayant pour but d'extraire l'iso-eugénol entraîné dans la combinaison bisulfitique, celle-ci a été chauffée au bain-marie à 90° et décomposée par 40 grammes d'acide sulfurique à 50°. Après le dégagement complet de l'acide sulfureux, il s'est formé à la surface du liquide une légère couche huileuse devant renfermer la vanilline. Pour l'extraire, le liquide a été traité par l'éther à trois reprises différentes : par l'évaporation de l'éther on a obtenu la vanilline brute, quoique cependant déjà à l'état cristallisé. Pour la purifier, on l'a distillée dans le vide ou bien soumise à des cristallisations successives.

Poids de la vanilline brute obtenue	1,8 gramme
soit 3,6 %	
Poids de la vanilline purifiée (point de fusion 80°)	0,8 »
soit 1,6 %	

b) Une seconde expérience a été tentée sur une nouvelle quantité de 50 grammes d'iso-eugénol dissous dans 150 grammes d'acide acétique.

On a suivi la même marche que précédemment : nous avons observé que la décharge électrique était plus régulière que dans l'opération précédente.

Vanilline brute obtenue	5,80 grammes
soit 11,6 %	
Vanilline purifiée	3 »
soit 6 %	

Nous pouvons donc, à la suite de la comparaison entre les résultats de ces deux expériences, acquérir la notion du rôle considérable du bon fonctionnement de l'ozonateur dans le succès de l'opération.

Oxydation de l'anéthol. — 100 grammes d'anéthol d'un point de distillation de 222° ont été dissous dans 200 grammes d'acide acétique et soumis au courant d'air ozonifié pendant deux heures. Dès le début de l'opération nous avons constaté la production de fumées blanches.

Température du laboratoire	15°
» initiale du liquide	15°
Après 40 minutes	18°
» 60 »	20°

Au bout d'une heure, la température n'a plus varié.

Après distillation dans le vide, le résidu a été étendu à l'éther et additionné de 120 grammes de bisulfite de soude à 40° avec lequel il a été fortement agité, et finalement exposé au froid. La combinaison bisulfitique s'est déposée sous forme de masse cristalline après une demi-heure. Les cristaux ont été essorés à la trompe, lavés à l'éther et décomposés par une quantité calculée d'acide sulfurique ; cette décomposition s'est faite à une température de 90°.

L'aldéhyde anisique brute mise en liberté a été extraite au moyen de trois traitements à l'éther.

Poids d'aldéhyde anisique brute	23 %
» » » purifiée (point de distillation 250°).	14,80 %

Oxydation de l'iso-safrol. — 100 grammes d'iso-safrol distillant à 248°, ont été dissous dans 300 grammes d'acide acétique glacial et traités par le courant d'ozone dans l'appareil décrit, pendant une durée de 4 heures.

Température du laboratoire	15°
» initiale du liquide	16°
Après 30 minutes	17°
Après une heure et demie	19°

La température est restée stationnaire. Après distillation dans le vide, le résidu, étendu à l'éther, a été agité fortement avec 100 grammes de bisulfite de soude à 40°, puis exposé au froid. On a terminé l'opération comme précédemment.

Poids de l'héliotropine brute	9,80 %
» » purifiée	6

Oxydation du safrol. — 50 grammes de safrol distillant à 234°, dissous dans 150 grammes d'acide acétique glacial, ont été traités par le courant d'air ozonifié pendant une heure 40 minutes.

Température du laboratoire	14°
» initiale du liquide	14 1/2
Après 30 minutes	17°
» une heure	18°

On a suivi la même marche que dans l'opération précédente, en ayant soin de se servir d'un bisulfite de soude très concentré pour mieux favoriser la séparation bisulfitique.

Oxydation de l'eugénol. — 100 grammes d'eugénol, du point de distillation de 247°, ont été dissous dans 200 grammes d'acide acétique, soumis pendant trois heures au courant d'air ozonifié.

Température du laboraroire	14°
» initiale du produit expérimenté	15°
Après 10 minutes	17°
» une heure	18 1/2
» » et demie	20°

Pour obtenir la vanilline formée, on a suivi le même procédé que celui indiqué dans les expériences *a* et *b* concernant l'iso-eugénol.

Poids de la vanilline brute	3,6 %
» » » purifiée	1,8

Produits régénérés utilisables. Rendements effectifs. — Les expériences de laboratoire dont nous venons de donner les résultats prouvent évidemment que l'ozone a pu transformer une certaine proportion de dérivés phénoliques à groupe C^3H^5 en aldéhydes correspondantes.

Les rendements, à la vérité, sont faibles, si l'on met en rapport le produit employé avec l'aldéhyde obtenue. Mais le point capital, qu'il ne faut pas manquer d'envisager dans le calcul pratique du rendement, est de se rendre compte de la quantité de produit expérimenté ayant échappé à l'action de l'ozone et pouvant de nouveau être utilisé dans la préparation d'aldéhydes correspondantes.

Dans ce but, dans chaque expérience, nous avons soumis à un traitement approprié les portions de liquide débarrassées de l'aldéhyde, et nous avons régénéré les matières premières dans les proportions indiquées dans le tableau suivant :

Iso-eugénol	30
Anéthol	38,5
Iso-safrol	52,3
Eugénol	33
Safrol	48,7

Comme il est rationnel de déduire ces diverses quantités de produit régénéré des matières employées, nous trouvons que les rendements de laboratoire peuvent être exprimés de la manière suivante :

Vanilline brute (iso eugénol) (*expérience b*)	16,5
» purifiée » »	8,57
Héliotropine purifiée (iso-safrol)	20,5
» » »	12,6
Aubépine brute (anéthol)	37,4
» purifiée »	24
Vanilline (eugénol)	5,3
» purifiée	2,65

II. — Expérience en grand

Iso-eugénol employé. — L'iso-eugénol employé dans l'opération en grand n'était pas rectifié; il provenait de la fusion de l'essence de girofle avec de la potasse. Le produit de cette fusion avait été dissous dans l'eau et précipité par un acide.

Ozonateur. — L'appareil industriel est basé sur le même principe que celui de laboratoire. Chaque appareil a un mètre carré de surface d'effluve ; les condensateurs qui reçoivent d'abord le courant ont 40 centimètres carrés de surface ; 60 appareils sont montés en séries et réunis à un collecteur d'ozone qui est dirigé dans des appareils barbotteurs où a lieu l'oxydation de l'iso-eugénol. On produit dans tout le système une aspiration énergique à l'aide d'un éjecteur de vapeur. Chaque série de 10 appareils est actionnée par un transformateur donnant un courant électrique à la tension de 12 000 volts. L'énergie totale dépensée pour actionner les six séries correspond à 300 ampères à la tension de 100 volts, soit environ 30 000 vatts.

Ce dispositif permet d'obtenir facilement l'ozone dans de très grandes proportions.

Appareil à oxydation. — L'appareil dont on se sert pour oxyder l'iso-eugénol consiste en un récipient en fonte émaillée intérieurement d'une capacité d'environ 150 litres. Il est muni d'un double fond, permettant de chauffer ou de refroidir le contenu du récipient. Un robinet de vidange, pour l'écoulement du liquide, est disposé au bas de l'appareil. Le couvercle, fixé par des boulons, est muni d'un orifice permettant l'introduction du liquide à oxyder : le courant d'air ozonifié arrive par un tube de 8 centimètres de diamètre à la partie inférieure de l'appareil, contre un chapeau en aluminium perforé de petits orifices. Cette disposition a pour but de diviser le courant et de rendre son action plus uniforme dans la masse liquide. Le récipient est mis en communication au moyen d'un tube en fonte émaillée avec un deuxième récipient de même forme et de même dimension. Il a pour but d'arrêter le liquide du premier récipient entraîné par la violence du courant d'air. Enfin, ce dernier récipient est relié à une colonne de 5 mètres environ de hauteur qui condense les dernières particules liquides entraînées.

Expérience. — Les récipients ayant été préalablement nettoyés, nous avons procédé à l'introduction de 25 litres d'iso-eugénol et 50 litres d'eau. On a introduit ensuite le courant d'air ozonifié. L'opération a duré 6 heures.

Dans le courant de l'opération nous avons pu faire les constatations suivantes : 1° La température du liquide s'est maintenue à environ 20° ; 2° Le voltmètre accusait 95 à 98 volts ; 3° La quantité d'air ozonifié évaluée par la dépression du niveau dans l'indicateur de débit, peut être estimée à 100000 litres par heure.

Détermination du rendement. — Après l'arrêt du courant, nous avons procédé à l'ouverture de l'appareil.

L'iso-eugénol fortement émulsionné avec l'eau a été mis à part, et réuni à celui provenant du deuxième récipient. La partie aqueuse, retenant encore une certaine quantité de produit émulsionné, a été mise de côté.

Le produit pâteux se répartissait ainsi :

Iso-eugénol ozonifié (à l'état d'émulsion)	36,680
Eugénol émulsionné retiré des eaux	1,500
Total	38,180 kil.

210,50 grammes de la partie émulsionnée et fortement agitée ont été traités par le bisulfite, selon la méthode que nous avons indiquée plus haut dans le cours des expériences *a* et *b* :

Poids de la vanilline brute obtenue	21 gr.
» » » purifiée	16,24 gr.

En outre, dans le même traitement, nous avons pu régénérer par simple distillation une certaine quantité d'iso-eugénol brut.

Poids de l'iso-eugénol régénéré sur 25 kilogrammes.	11,200 kilogr.

Ces résultats nous permettent de calculer le rendement de vanilline de la manière suivante :

Vanilline brute.	3,810 kil.
» purifiée	2,950 »

Ces poids ont été fournis par :

Iso-eugénol brut employé	25 kil.
Dont il convient de retirer	11,200
reste	13,800 kil.

13,800 kilogrammes d'iso-eugénol brut ont donc donné 2,950 kilos de vanilline purifiée et commerciale, soit un rendement de 21,37 $^0/_0$. Ces chiffres suffisent pour affirmer le côté pratique du procédé.

III. — Appréciations diverses. — Conclusions

Importance du facteur quantité. — Ce qui ressort très clairement des expériences que nous venons d'exposer, en comparant les résultats des essais en grand avec les résultats de laboratoire, c'est que les rendements fournis par ces derniers sont beaucoup plus faibles que les premiers, c'est-à-dire que les rendements correspondant à une opération en grand.

Nous voyons là un exemple remarquable du rôle joué par ce facteur. Il n'est pas rare, d'ailleurs, de trouver parmi les réactions chimiques certaines d'entre elles dont la réalisation est plus complète en grand qu'en petit. Nous citerons, par exemple, l'oxydation de la diméthylaniline. Tous les chimistes qui ont eu la pratique de la fabrication des matières colorantes dans la série du triphénylmétane, savent que la diméthylaniline, oxydée en petite quantité par le chlorure de cuivre, donne un rendement en violet incomparablement plus faible que si l'on opère sur des masses plus considérables de diméthylaniline, et cela, quel que soit le soin apporté à l'expérience de laboratoire.

Prix de revient. — Nous croyons donc avoir démontré que le rendement fourni par l'oxydation de l'iso-eugénol pouvait être considéré comme industriel. Il est inutile de compliquer la question par une démonstration détaillée du prix de revient de l'ozone produit pour la fabrication de la vanilline; qu'il nous suffise de signaler que, dans les conditions actuelles, conditions pouvant être naturellement améliorées à l'avenir, chaque appareil ozonateur donne 150 grammes d'ozone par heure, et que la quantité d'ozone correspondant à un cheval-heure peut être évaluée approximativement à 250 grammes.

Le prix du cheval-heure pouvant être pris égal à 0 fr. 10, le prix d'un kilo d'ozone peut être évalué à 0 fr. 66, soit trois fois cette quantité, ou 1 fr. 98 pour le prix d'un kilo d'oxygène actif. Il est intéressant de mettre en regard le prix d'un kilo d'oxygène actif provenant de l'acide chromique.

D'après le prix du bichromate de potasse, on trouve que 1 kilo d'acide chromique pouvant fournir 210 grammes d'oxygène actif revient à 6 francs Le prix d'un kilo d'oxygène actif sera donc de 30 francs, soit un prix quinze fois plus élevé que celui de l'ozone.

Ces chiffres démontrent donc que le remplacement de l'acide chromique par l'ozone, en dehors de toute considération sur les rendements, peut être avantageusement adopté.

Inconvénients évités. — Outre la question d'économie, l'emploi de l'ozone présente encore un avantage qu'il est bon de signaler.

Dans la préparation de la vanilline, d'après les procédés ordinaires et connus, l'oxydation ne donne aucun résultat pratique, si l'on a soin de soustraire préalablement le OH phénolique à l'action de l'oxydant en le combinant avec le radical. Cet inconvénient a été évité par l'emploi de l'ozone, puisque l'oxydation se fait sans intermédiaire.

Conclusions. — L'ensemble des expériences permet de tirer les conclusions suivantes :

1. — L'ozone agit sur les dérivés phénoliques à fonction C^3H^5 et les transforme en aldéhydes correspondantes. Cette transformation a lieu plus facilement dans les dérivés de forme allylique que dans les dérivés de forme propylénique.

2. — Le facteur quantité semble jouer un rôle considérable dans l'oxydation par l'ozone : nos expériences ont démontré que la réaction s'opère mieux en grand qu'en petit.

3. — La transformation de 25 kilos d'iso-eugénol en vanilline démontre que l'application de l'ozone pour l'obtention de la vanilline peut être utilisée dans le domaine de la pratique.

4. — Les procédés d'oxydation par l'ozone, non seulement peuvent donner un rendement effectif, mais semblent pouvoir se substituer aux procédés d'oxydation des dérivés phénoliques à fonction C^3H^5, aussi bien au point de vue de la simplicité de la fabrication qu'au point de vue économique.

VERRERIE. — CÉRAMIQUE

Sur les lustres à base d'argent

Par M. **Richard Zsigmondy**.

(*Dingler's polytechnisches Journal*).

Il y a une dizaine d'années, la France avait lancé sur le marché un produit nouveau qui, de prime abord, avait attiré l'attention des spécialistes. Il s'agit des verres présentant un lustre particulier : vus par réflexion, ils possèdent un magnifique éclat métallique, tandis que, vus par transparence, ils perdent cet éclat, tout en conservant les autres caractères.

Déjà alors, j'ai montré que cet éclat est dû à la présence d'une certaine quantité d'argent métallique, qui se trouve, dans le verre, à un état de division extrême, et j'ai indiqué un procédé permettant d'obtenir ces lustres sur verre. Une solution de résinate d'argent, soit seul, soit en mélange avec d'autres résinates, est étendue sur la surface du verre, et celui-ci, chauffé d'abord au moufle, au contact de l'air, est exposé ensuite à l'action de gaz réducteurs. En opérant de cette manière, j'avais obtenu, il est vrai, de fort beaux lustres ; mais ils n'étaient pas toujours bien uniformes. Il faut ajouter aussi que la composition des verres a une grande influence sur la production des lustres, et il m'a été difficile, à cette époque, d'arriver à de bons résultats.

J'ai repris cette étude, et j'ai pensé que ces lustres métalliques pourraient être produits par un autre moyen. Si, en effet, il était possible de dissoudre, dans le verre même, des quantités suffisantes d'oxyde d'argent, on se trouverait dans des conditions favorables à la production de ces lustres : le verre devrait acquérir, sous l'action d'une flamme réductrice, un éclat métallique, par suite de la mise en liberté d'argent réduit.

Quelques essais préliminaires, faits dans cette direction, ayant prouvé la justesse de ma manière de voir, m'ont déterminé à continuer mes recherches. Le problème que je me suis proposé était celui-ci : trouver un verre de composition telle, qu'il fût en état de dissoudre des quantités d'argent suffisantes pour fournir, par réduction, de beaux lustres. A cet effet, j'ai entrepris des essais avec des borates, des silicates et des borosilicates.

A. — Borates

1) 1 gramme de nitrate d'argent a été fondu, au moufle, avec 15 grammes de borax : on a obtenu un verre incolore ou légèrement jaunâtre. Pour opérer la réduction de l'argent, je me suis servi, dans tous les essais, de la vapeur d'alcool. Le verre, encore chaud, est maintenu au-dessus d'une capsule contenant quelques centimètres cubes d'alcool, la chaleur du verre en volatilisant une quantité suffisante pour provoquer le lustre.

2) En substituant le chlorure d'argent au nitrate, je n'ai pas obtenu de bons résultats, le verre devenant trouble et le chlorure se volatilisant partiellement. Aussi, dans les essais suivants, je me servais exclusivement de nitrate d'argent.

3) J'ai préparé un borate de plomb de composition PbB^4O^7 en fondant un mélange de :

Acide borique	12,5 grammes
Oxyde de plomb	11,0 —

15 grammes de ce mélange ont été additionnés de 1 gramme de nitrate d'argent, ce qui a donné lieu à la formation d'un verre très fusible sur lequel on pouvait produire, par réduction, un très beau lustre. En plongeant dans la masse fondue un morceau de verre chaud, on constate que la pâte qui y reste attachée présente une belle coloration bleue toute particulière, coloration qui ne se manifeste, du reste, que lorsque l'objet est appliqué sur un fond noir. Cela est dû, sans aucun doute, à un phénomène de fluorescence.

4) Un borate double de plomb et de sodium, composé de parties égales de borax et de potasse, semblable à celui de l'essai précédent, est également susceptible de fournir de beaux lustres.

5 à 9) Le sel de phosphore et les autres phosphates facilement fusibles dissolvent d'assez grandes quantités d'oxyde d'argent et fournissent, par conséquent, de beaux lustres à éclat métallique. Ces lustres sont diversement colorés, et varient du rouge au bleu, en passant par le jaune et le violet.

10 et 11) L'introduction de l'oxyde de zinc dans les verres boratés n'a pas été couronnée de succès, mais les borates de cadmium et de bismuth ont donné de meilleurs résultats.

12) Un mélange de borate de cadmium et de borax a été obtenu par fusion de :

Ntirate de cadmium	7,5 grammes	Borax	7,0 grammes
Acide borique	6,0 —	Nitrate d'argent	0,5 —

On a obtenu un verre limpide, facilement fusible et donnant de magnifiques lustres : ici, également, on a pu observer une fluorescence marquée.

13) Les sels de bismuth donnent, avec l'acide borique, des flux bien définis. J'ai obtenu un verre ayant sensiblement la composition $Bi^2O^3,2B^2O^3$ en fondant ensemble :

Sous-nitrate de bismuth	7,0 grammes
Acide borique	6,5 —

mélange qui, additionné de 0,3 gramme de nitrate d'argent, a donné un verre légèrement jaunâtre, mou, fournissant non pas un lustre, mais une simple coloration brune.

14) Un borate de plomb ayant même composition que le borate n° 3, mais additionné d'une proportion d'argent beaucoup moindre, a été obtenu avec :

Acide borique	12,0 grammes
Oxyde de plomb	11,0 —
Nitrate d'argent	0,5 —

Le verre n'était pas fluorescent. Fondu avec une quantité d'acide borique plus grande, il donnait de mauvais lustres.

15) Pour voir l'effet que produit un excès de plomb, j'ai fait un mélange de :

Acide borique	12 grammes
Oxyde de plomb.	22 —
Nitrate d'argent.	1 —

Le verre obtenu était d'un jaune rouge foncé, présentant une fluorescence verte peu jolie. Les lustres étaient d'un vert-jaunâtre, mais souvent opaques.

B. — Verres au silicate de plomb

Après avoir étudié l'action des différents oxydes métalliques sur le lustre, j'ai procédé à des essais avec des verres exempts de borax ou d'acide borique, pour voir de quelle manière se comporte, dans ce cas spécial, l'oxyde d'argent. Je ne me servais, dans ce but, que de verres à base de plomb, car, on sait que les verres à base de chaux n'absorbent qu'une infime quantité d'argent.

16) J'ai préparé d'abord un verre de composition normale $K^2O,PbO,6SiO^2$, en partant de :

Oxyde de plomb	111 parties
Silice	180 —
Salpêtre de potasse	102 —

60 grammes de ce mélange ont été fondus dans un creuset de Hesse, et la flamme du four à gaz a été réglée de telle manière qu'elle ne pût arriver en contact avec la couche supérieure du verre. J'ai obtenu d'abord des lustres ayant l'éclat de l'argent, ensuite des lustres ayant l'éclat de l'or, mais ces lustres étaient moins prononcés que ceux qui se manifestent sur les verres boratés.

Les verres plus riches en plomb donnent aussi un lustre à éclat métallique à chaud, mais les verres finissent par devenir simplement jaunes, à froid. Ces essais, et d'autres encore, prouvent que les lustres sont plus difficiles à obtenir avec les verres silicatés qu'avec les verres boratés.

C. — Verres borosilicatés

17) Un mélange composé de :

Verre n° 4.	20 grammes
Verre n° 16	20 —
Nitrate d'argent.	1,7 —

a été fondu avec toutes les précautions observées dans l'essai précédent.

Le résultat a été un verre mou, trouble, ne donnant pas de lustre, présentant, en un mot, tous les défauts d'un verre qui renferme une trop grande quantité de nitrate d'argent.

18) Un mélange de :

Verre n° 4.	40 grammes
Verre n° 16	40 —
Nitrate d'argent.	1 —

a donné un verre mou, presque incolore, produisant des lustres magnifiques qui, vus par réflexion, avaient l'éclat de l'or, et étaient d'un jaune très clair par transparence.

19) Un mélange de :

Verre n° 4	40,0 grammes
Verre n° 16	40,0 —
Nitrate d'argent	0,6 —

a fourni un verre donnant un lustre moins beau et moins intense que dans le cas précédent.

20) Un mélange de :

Verre n° 4.	20 grammes
Verre n° 16	60 —
Nitrate d'argent.	1 —

a donné les plus beaux lustres ; ce verre avait, d'ailleurs, toutes les propriétés d'un bon verre à base de plomb.

Une diminution de borax ou d'acide borique plus grande encore n'a pas donné de bons résultats.

21) Un mélange de :

Oxyde de plomb	6,0 parties	Borax	2,0 parties
Silice	4,0 —	Nitrate d'argent	0,5 —

a donné un verre clair, sur lequel la vapeur d'alcool développait un beau lustre.

D. — Verres colorés

On obtient de magnifiques verres quand on provoque des lustres à base d'argent à la surface de verres colorés. Un mélange, renfermant du cuivre, a donné un verre bleu ou bleu-verdâtre qui prenait immédiatement un lustre intense, par réduction dans la vapeur d'alcool. Le lustre était d un blanc d argent ou d'un bleu d'acier, suivant que la réduction avait eu lieu à l'aide d'une flamme réductrice ou de la vapeur d'alcool. Des résultats analogues ont été obtenus avec les verres colorés par du cobalt ; les verres à base d'oxyde de fer étaient d'un vert bouteille, et prenaient un lustre brillant, qui, vu par transparence, était d'un jaune d'or. Un échantillon du verre coloré par du manganèse, c'est-à-dire un verre violet, se couvrait d'un magnifique lustre qui avait tout à fait l'aspect du mercure métallique.

Il est généralement admis que l'argent est dissous par le verre en fusion et s'y trouve à l'état élémentaire. Mais, autant que je le sache, on ne s'est jamais demandé si l'argent ne pourrait pas être à l'état de borate dans les verres boratés, à l'état de silicate dans les verres silicatés, et, en général, à l'état d'oxyde ou de sel. Certes, l'oxyde d'argent se dédouble déjà à une température relativement peu élevée (250° C.) en oxygène et en argent métallique, et ce fait semble exclure, *à priori*, la possibilité de la présence d'argent à un autre état. Mais, d'un autre côté, le nitrate est assez fixe, le sulfate fond au rouge sombre, sans décomposition, et le phosphate n'est fusible qu'au rouge vif et forme, par refroidissement, une croûte cristalline n'ayant subi aucun changement chimique. Ces faits semblent donc admettre que l'argent pourrait se trouver à l'état de borate et de silicate, car ces combinaisons, une fois formées, résistent, sans décomposition, à la température de fusion du verre.

Mes essais ont pleinement confirmé l'exactitude de cette manière de voir. Comment, en effet, serait-il possible de provoquer, à l'aide d'agents réducteurs, la formation de miroirs métalliques sur un verre qui renferme déjà l'argent à l'état métallique, en d'autres termes, de l'argent réduit ? Il est évident qu'il est impossible de réduire plus profondément l'argent déjà réduit. Aussi, je prétends que l'argent se trouve, dans les verres, à l'état d'oxyde, combiné à l'acide borique dans les verres boratés, et à l'acide silicique dans les verres silicatés. Le borate et le silicate, dissous dans le verre, constituent des combinaisons incolores ; aussi, les verres boratés et silicatés purs, renfermant de l'argent, sont-ils susceptibles d'acquérir les plus beaux lustres, du moins aussi longtemps qu'ils sont incolores, une fusion quelque peu prolongée leur communiquant une teinte jaunâtre. Il faut ajouter que le borate et le silicate d'argent contenus dans le verre peuvent subir certaines modifications, surtout sous l'action d'une forte élévation de température. Il arrive fréquemment que des verres boratés et silicatés, chauffés au rouge blanc, deviennent gris et opaques et ne donnent plus de lustre. Dans ce cas, l'argent s'est précipité à l'état pulvérulent, et il est évident que la réduction ne peut plus apporter aucun changement à un verre présentant cette particularité. L'addition d'un certain nombre de substances oxydantes, parmi lesquelles le salpêtre a été reconnu le plus actif, est à même de détruire l'opacité ; le verre reprend ses propriétés premières et est capable de donner un lustre.

Pour terminer, je vais essayer d'expliquer les phénomènes auxquels est due la formation des lustres.

Lorsqu'on expose un morceau de verre chaud — soit, par exemple, un verre tenant en dissolution du silicate d'argent — à l'action de gaz réducteurs, tel que l'oxyde de carbone, le gaz pénètre dans le verre à une certaine profondeur, très faible, il est vrai, et là il rencontre les molécules de silicate d'argent. Or, l'oxyde de carbone a une grande tendance à absorber l'oxygène, et, cette tendance se manifestant immédiatement, l'oxyde d'argent combiné à la silice met son oxygène en liberté. Finalement, il y aura à la surface du verre trois corps nouveaux : l'argent métallique, la silice et l'acide carbonique. Or, suivant que l'on est en présence d'un verre peu mobile, ou très mobile, les particules d'argent seront maintenues distantes les unes des autres, ou bien elles se réuniront : dans le premier cas on aura un verre lustré, dans le second cas, un verre opaque.

Sur les glacis à base d'argent.

Par M. Richard Zsigmondy.

(*Dingler's polytechnisches Journal*).

Le glaçage, qui a pour but de communiquer aux objets incolores une teinte jaune durable, est une opération depuis longtemps suivie dans l'industrie du verre. Cette opération consiste à recouvrir le verre d'un mélange d'oxyde ou de chlorure d'argent et d'argile et de porter le tout, au moufle, à la température du rouge vif : la place recouverte prend une coloration jaune.

Toutes les variétés de verre ne possèdent, au même degré, le pouvoir de prendre la teinte jaune du glacis à base d'argent, et l'on ne sait pas au juste quels sont les verres qui se prêtent le mieux à cette opération.

Pour élucider cette question, j'ai soumis à l'examen un grand nombre de verres de composition variable.

Un mélange de sel de phosphore, ou d'autres phosphates facilement fusibles, et d'oxyde d'argent a été soumis à la fusion, et j'ai plongé dans la masse fondue un fragment de verre préalablement chauffé. Suivant sa composition, ce verre prenait, au bout d'un temps très court, une coloration jaune plus ou moins intense.

Le fondant qui m'a donné les meilleurs résultats était composé de 30 parties de métaphosphate de sodium et de 4 parties de nitrate d'argent.

Ce mélange donne une masse fondue incolore qui peut être employée directement pour le glaçage. Pour me mettre, dans tous mes essais, dans des conditions identiquement semblables, j'ai adopté la marche suivante. Le mélange de phosphate et d'argent, placé dans une petite capsule en porcelaine, a été fondu au moufle ; en même temps, je plaçais, à côté de cette capsule, une seconde capsule contenant les échantillons de verre à examiner, et je retirais ces derniers au moment où ils devenaient mous et flexibles.

J'ai eu surtout en vue, dans le cours de mes essais, deux points essentiels : j'ai voulu déterminer la nature du corps qui provoque la coloration jaune du verre — est-ce l'oxyde d'argent ou le silicate ? — et, en deuxième lieu, j'ai voulu savoir quel est le corps qui rend le verre propre à absorber la couleur jaune.

J. Ebell prétend que c'est l'argent métallique qui pénètre dans le verre et détermine ainsi la coloration jaune ; et, à l'appui de sa théorie, aujourd'hui généralement admise, il cite le fait que l'argent, en couche très mince, laisse passer la lumière jaune.

Dans une étude sur les lustres à base d'argent, j'ai renversé la théorie d'Ebell, et j'ajouterai ici que le verre ne peut dissoudre de quantités relativement fortes d'argent que si ce corps se trouve à l'état d'oxyde.

Si l'on admet la théorie d'Ebell, comment expliquer la coloration jaune ou jaune-brunâtre que prend un morceau de verre incolore quand on le plonge dans une masse fondue incolore, et sans que l'on constate le moindre dégagement gazeux ni aucun phénomène secondaire ? Comment, dans cette expérience, l'argent métallique prendrait-il naissance ? Il devrait y avoir une assez abondante production d'oxygène, s'il était vrai que l'argent ne peut pénétrer dans le verre qu'à l'état métallique ; or l'on sait que l'oxyde d'argent se dédouble, à une température relativement peu élevée, avec mise en liberté de l'oxygène auquel il était combiné.

Cette considération éliminée, on doit admettre qu'un des corps qui entrent dans la composition du verre joue le rôle d'agent réducteur et détermine la mise en liberté d'argent élémentaire. Effectivement, des verres tout à fait purs, exempts de corps à fonction réductrice, de composition bien définie, ne se colorent pas par un fondant phosphaté à base d'argent. D'un autre côté, des verres ayant la même composition qualitative et quantitative, mais renfermant, en outre, des traces d'oxyde ferreux, acquièrent une coloration jaune ou jaune-brun intense. Et ceci amène tout naturellement la seconde question : quelle est la partie constitutive du verre qui rend celui-ci propre à prendre le glacis d'argent ? Je viens d'indiquer l'oxyde ferreux, et je m'empresse d'ajouter que le plomb métallique et l'acide arsénieux, dissous dans le verre, jouent un rôle analogue.

Il a été constaté, d'autre part, que la silice, la potasse, la soude, la chaux et l'oxyde de plomb n'exercent aucune influence sur la teinte du verre.

Les verres, composés de ces substances en proportions variables, mis en contact avec un fondant phosphaté à base d'argent, restent incolores ou prennent, tout au plus, une coloration à peine marquée.

Dans le tableau suivant, j'ai réuni quelques-uns de mes essais.

Désignation	Composition chimique	Couleur du verre sous l'influence du fondant phosphaté
Flint glass	$6SiO^2$, 1,67PbO, $0,79K^2O$, $0,3As^2O^5$	Jaune d'or peu prononcé.
Verre à l'oxyde ferreux	$6SiO^2$, $1,34Na^2O$, 0,5CaO (1 $^0/_0$ FeO	Brun intense.
Verre normal	$6SiO^2$, PbO, Na^2O	Jaunâtre.
Verre normal	$6SiO^2$, 1/2(K^2O, Na^2O), 1/2(PbO, CaO)	Jaunâtre.
Verre soluble du commerce . . .	———	Jaune-brun intense.
Verre normal	$6SiO^2$, 1/3(ZnO, PbO, BaO), K^2O	Jaune-paille peu prononcée.
Verre soluble pur (incolore) . . .	$3SiO^2$, Na^2O	Reste tout-à-fait incolore.
Verre soluble renfermant de l'oxyde ferrique	$3SiO^2$, Na^2O + 0,7 $^0/_0$ Fe^2O^3	Jaune très faible.
Verre soluble renferment de l'oxyde ferreux	$3SiO^2$, Na^2O + 2,15 $^0/_0$ FeO	Brun intense ; le verre se couvre d'une sorte d'émail.
Verre soluble renfermant de l'arsenic	$3SiO^2$, Na^2O + env. 10 $^0/_0$ As^2O^3 (la plus grande partie de ce dernier s'est volatilisée)	Jaune d'or non uniformément répandu.
Verre sodico-plombique.	$5SiO^2$, PbO, Na^2O	Jaune brun intense, mais seulement aux endroits où l'on constate du plomb réduit.
Verre au kaolin et à la soude (verre très impur)	fait de 10 p. soude, 9 p. quartz 8 p. kaolin.	Brun rouge très intense.

On voit donc, que les corps qui, normalement, font partie intégrante du verre, n'ont aucune influence sur la production de la couleur. Que l'on emploie des verres avec beaucoup ou peu de silice, que l'on prenne des verres à base de potasse ou de soude, que l'on substitue l'oxyde de plomb à la chaux, le verre ne se colore point, ou du moins ne se colore que très faiblement, sous l'action du fondant phosphaté à base d'argent. Mais, d'un autre côté, on constate que deux substances accidentelles sont propres à favoriser la formation du glacis : le plomb métallique et l'oxyde ferreux. Ces deux corps agissent comme agents réducteurs, et changent l'oxyde d'argent, pénétrant dans la masse du verre, en argent métallique. Je ne doute pas que d'autres substances encore, dissoutes dans le verre, n'aient une fonction réductrice, comme, par exemple, le carbone, le silicium, certains sulfures, le chlorure stanneux, certains arsénites, etc., mais des recherches nouvelles et approfondies devraient être faites pour confirmer ces vues théoriques.

Analyse de quelques matières premières employées dans l'industrie du verre.

Par **M. K. W. Jurisch.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1898, fasc. 9, p. 198).

Un échantillon de potasse, d'un titre correspondant à 81,6 $^0/_0$ de K^2CO^3, avait la composition suivante :

Eau	0,320 pour 100.	
SiO^2	0,044	= 0,508 pour 100 résidu insoluble calciné.
Al^2O^3	0,082	
Fe^2O^3	0,014	
$CaCO^3$	0,415	
K^2SiO^4	1,860	(= 2,070 pour 100 K^2CO^3).
K^2SO^4	9,144	
K^2CO^3	75,666	(= 75,666 pour 100 K^2CO^3).
Na^2CO^3	2,961	(= 3,855 pour 100 K^2CO^3).
NaCl	8,530	
$Na^2S^2O^3$.	0,026	
	99,062 pour 100 (titré 81,591 pour 100 K^2CO^3).	

Un échantillon de soude avait absorbé une certaine proportion d'humidité, mais son titre, calculé sur la substance sèche, correspondait à 99,1 $^0/_0$ Na^2CO^3. L'analyse a donné les résultats suivants :

Eau	1,315 pour 100.	
Matières organiques.	0,008	= 0,388 pour 100 résidu calciné.
SiO^2 (sable, argile).	0,193	
Fe^2O^3	0,043	
Al^2O^3	0,041	
$CaCO^3$	0,087	
$MgCO^3$	0,032	
NaCl	0,187	
Na^2S		
$Na^2S^2O^3$.	0,002	
Na^2SO^3	0,011	
Na^2SO^4	0,329	
Na^2CO^3 par différ.).	97,752	
Na^2HCO^3.	—	
	100,000 pour 100.	

Ce produit a été refusé à cause de sa teneur en fer, s'élevant à 0,03 °/₀. Un échantillon de craie imparfaitement calcinée avait la composition centésimale suivante :

Eau	0,491 pour 100.
SiO^2	0,373
Fe^2O^3	0,182
Al^2O^3	0,015
$CaCO^3$	62,493 } = 71,026 pour 100 CaO
CaO	36,030 }
MgO	0,416
	100,000 pour 100 (CO^2 par différence).

Un sable lavé, d'un blanc pur, contenait :

Eau	0,153 pour 100.
Al^2O^3	0,066
Fe^2O^3	0,044
CaO	0,034
K^2O	Traces.
Na^2O	0,007
SiO^2	99,696 (par différence).
	100,000 pour 100.

La teneur en SiO^2 a été contrôlée par traitement à l'acide fluorhydrique.

Sur la composition et la formation des produits qui se déposent dans les cheminées des verreries.

Par **M. le Dr. O. Grosse.**

(*Die Chemische Industrie*, 1897, p. 430).

L'introduction des générateurs Siemens dans l'industrie du verre a rendu le nettoyage des fours de verrerie plus compliqué et plus difficile. De temps en temps, on est obligé d'éteindre le feu, pour pouvoir examiner le générateur et nettoyer la cheminée.

Il se dépose, dans cette dernière, une assez grande quantité de produits, dont l'accumulation pourrait boucher les carneaux et déterminer des explosions.

La nature de ces dépôts a attiré souvent l'attention des verriers, mais les recherches qu'ils ont faites n'ont pas donné, jusqu'à présent, de résultats satisfaisants.

J'ai repris cette étude, et, dans ce but, je me suis adressé à trois verreries différentes, qui m'ont autorisé à prélever les échantillons nécessaires. J'ai choisi, dans chaque cas, un premier échantillon déposé aussi près que possible du four — c'est-à-dire là où la température est très élevée, — et un second échantillon formé aussi près que possible de la chéminée — là où la température est la plus basse.

I. — L'échantillon prélevé dans le voisinage du four était blanc et formait une masse homogène, manifestement cristalline. Vus au microscope, les cristaux avaient la forme de prismes. C'était, au point de vue chimique, un mélange de silicates et de silice libre, qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

SiO^2	96,57 pour 100.
Fe^2O^3	0,18 —
Al^2O^3	1,83 —
CaO	1,32 —
	99,90 pour 100

L'échantillon pris aux endroits où la température était la plus basse était d'un rouge brun foncé et avait également une texture cristalline. Mais la masse n'était pas homogène, et l'on pouvait y apercevoir des cristaux d'oxyde ferrique.

Sa composition moyenne était :

SiO^2	9,62 pour 100.
Fe^2O^3	13,57 —
Al^2O^3	9,47 —
$Al^2(SO^4)^3$	1,59 —
$Fe^2(SO^4)^3$	1,93 —
$CaSO^4$	8,45 —
Na^2SO^4	54,20 —
	98,83 pour 100.

II. — Les dépôts provenant de la cheminée étaient, dans ce deuxième cas, à l'état de poudre fine, et passaient presque entièrement à travers un tamis à mailles serrées. Le résidu était composé de sable quartzeux qui, probablement, s'était détaché des parois de la cheminée.

L'examen microscopique n'y avait révélé aucune formation cristalline. La couleur était d'un

gris clair avec une très légère teinte rougeâtre, et le dépôt se dissolvait entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué (d = 1,01). Il renfermait en moyenne :

As^2O^5	9,38	pour 100.
CuO	3,76	—
Sable	13,86	—
PbO	9,81	—
Fe^2O^3	0,37	—
CaO	1,02	—
K^2O	30,44	—
SO^3	31,25	—
Cl.	Traces.	
	99,89	pour 100.

L'analyse de la portion soluble dans l'eau et de la portion insoluble dans ce véhicule, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, a permis d'assigner à ces dépôts la composition suivante :

$CuAs^2O^6$	12,86	pour 100.
$PbSO^4$	13,59	—
Sable	13,86	—
$CuSO^4$	0,56	—
$Fe^2(SO^4)^3$	0,92	—
$CaSO^4$	2,46	—
K^2SO^4	56,33	—
Cl	Traces.	
	100,58	pour 100.

Les échantillons prélevés dans le voisinage du four avaient des propriétés chimiques et physiques très voisines de celles des dépôts provenant de la cheminée. Ils étaient un peu plus riches en sable ferrifère, ce qui leur communiquait une teinte plus foncée.

Ils étaient composés de :

Sable	2,47	pour 100.
$PbSO^4$	17,35	—
$CuAs^2O^6$	15,19	—
$CuSO^4$	0,33	—
$Fe^2(SO^4)^3$	0,28	—
$CaSO^4$	2,06	—
K^2SO^4	61,71	—
Cl.	Traces.	
	99,39	pour 100.

III. — Ici, également, les dépôts étaient pulvérulents ; ils avaient une texture cristalline peu prononcée et formaient une masse peu homogène.

Les portions prises dans le voisinage du four étaient d'un jaune d'ocre, et l'examen qualitatif y a révélé la présence des corps suivants :

As^2O^5, PbO, CuO, Fe^2O^3 (+ Al^2O^3), Mn^2O^3, CaO, Na^2O (+ K^2O), SO^3, Cl et sable. L'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

Sable	15,93	pour 100.
$PbSO^4$	3,05	—
$CuAs^2O^6$	13,09	—
Mn^2O^3	Traces.	
Fe^2O^3(+ Al^2O^3)	7,72	—
$CuSO^4$	0,86	—
$Fe^2(SO^4)^3$	0,28	—
$CaSO^4$	20,56	—
$Na^2S^2O^7$.	30,27	—
Na^2SO^4	6,32	—
Cl.	Traces.	
	98,10	pour 100.

La portion prélevée dans la cheminée était noire et avait la composition suivante :

Sable et charbon	18,20	pour 100.
$PbSO^4$	2,11	—
$CuAs^2O^6$	0,42	—
Fe^2O^3	4,51	—
Mn^2O^3	Traces.	
$CuSO^4$	2,69	—
$Fe^2(SO^4)^3$	20,78	—
$CaSO^4$	19,95	—
$Na^2S^2O^7$.	11,01	—
Na^2SO^4	18,68	—
Cl.	Traces.	
	98,35	pour 100.

Mais quelle est la cause qui détermine la formation de ces dépôts ? Il est certain que leur production est intimement liée aux phénomènes qui se passent dans le four, et, à ce propos, il y a lieu

d'envisager trois points de vue. Il est possible qu'on ait affaire à des particules entraînées du four par le courant gazeux, ou bien il s'agit de substances volatiles à haute température et se déposant dans les endroits froids, ou bien encore ces deux ordres de phénomènes ont lieu simultanément. A ceci s'ajoute encore le fait que l'acide sulfureux, provenant de la décomposition du sel de Glauber, arrivant en contact avec la vapeur d'eau et l'oxygène des gaz générateurs, transforme les dépôts en sulfates qui se décomposent de nouveau à haute température. L'acide carbonique provenant de la soude, de la potasse, etc., ainsi que l'acide chlorhydrique, ne jouent ici aucun rôle, parce qu'ils sont chassés par l'acide sulfurique qui se trouve en excès.

En ce qui concerne la question de savoir s'il agit d'entraînement mécanique ou de volatilisation, je suis tenté d'admettre cette deuxième cause. Il est difficile, en effet, de supposer que des corps amorphes puissent, par le simple fait d'un entraînement mécanique, prendre la forme cristalline. D'un autre côté, le générateur, de par sa construction, oppose un obstacle au passage des particules qui pourraient être entraînées. Ce qui me fortifie encore dans ma manière de voir, c'est que l'analyse n'a révélé, en quantités pondérables, que les corps suivants : SiO^2, CuO, PbO, Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, K^2O, Na^2O, As^2O^5 et SO^3 ; mais je n'ai jamais retrouvé, dans les cheminées, ni Cr^2O^3 ni Mn^2O^3 (ce dernier, il est vrai, y existe, mais à l'état de traces négligeables).

Et, cependant, les verreries dont je parlais au début emploient des quantités considérables de peroxyde de manganèse et très peu d'oxyde de plomb ; or, ce dernier se trouve toujours dans les cheminées ; le peroxyde de manganèse jamais.

Je crois donc être autorisé à admettre la volatilisation de certaines substances.

Evidemment, il ne peut s'agir, dans ce cas, que de chlorures, les autres combinaisons employées en verrerie n'étant pas volatiles. On sait, en effet, que les chlorures de cuivre, de plomb, fer, aluminium, silicium ainsi que les chlorures alcalins sont volatils à une température relativement peu élevée. Le chlorure de calcium aussi est volatil, du moins partiellement, comme le prouvent les expériences de Mitscherlich. Cependant, comme celles-ci n'étaient pas tout à fait exemptes d'erreurs, j'ai fait un essai très rigoureux, et voici comment j'ai opéré :

J'avais introduit dans un creuset en platine trois milligrammes de chaux vive, chimiquement pure ; après l'avoir éteinte, je l'ai traitée, avec précaution, par l'acide chlorhydrique dilué pour la transformer en chlorure de calcium, qui a été désséché, d'abord au bain-marie bouillant, ensuite au bain d'air à 105°. J'ai obtenu, de cette manière, un échantillon de chlorure de calcium parfaitement pur et de composition bien définie qui, porté à la température du rouge blanc, s'est volatilisé partiellement. Il m'a été possible, en effet, de caractériser, dans les produits volatilisés et condensés sur une surface froide, le chlore et le calcium. Après une heure de calcination, l'analyse du résidu a montré qu'un tiers de chlorure de calcium était parti. Ce corps est donc plus volatil que ne l'admettait Mitscherlich, et la présence de chaux dans la cheminée n'a rien de surprenant. Mais, d'un autre côté, les chlorures de chrome et de manganèse ne sont pas volatils : mais aussi ne les trouve-t-on guère dans les cheminées (le chlorure de manganèse s'y rencontre parfois, seulement à l'état de traces négligeables). Ceci apporterait donc une nouvelle preuve à l'appui du phénomène de la volatilisation de certains corps.

Regardant ainsi la volatilisation des chlorures comme cause première de la formation des dépôts dans les cheminées, nous sommes en droit de nous demander d'où proviennent ces combinaisons ?

Il est certain qu'aucun fabricant n'emploie de combinaisons chlorées ; on doit donc plutôt les considérer comme impuretés accompagnent les matières premières, impuretés qui donnent naissance, pendant la décomposition, à d'autres chlorures.

Admettons, pour la simplicité de l'explication, la présence du chlorure de sodium. Il est possible que ce corps soit dissous par la silice en fusion, avec formation de silicate de sodium et mise en liberté d'acide chlorhydrique libre, qui pourrait alors transformer les oxydes non encore dissous, en chlorures. Il est possible, d'autre part, que nous assistions ici à un phénomène de substitution, qui aurait lieu d'après le schéma :

$$CaO(SiO^2) + 2NaCl = Na^2O(SiO^2) + CaCl^2.$$

Il va sans dire que le chlorure de sodium peut également agir sur les autres oxydes métalliques et donner naissance aux chlorures correspondants. J'ai fait de nombreux essais dans cette voie, mais, malheureusement, je ne suis pas arrivé à des résultats satisfaisants.

J'ai chauffé différents oxydes métalliques avec du sel marin seul, ensuite avec du sel marin et du charbon, et finalement avec un mélange de sel marin, de charbon et de verre en poudre ; mais l'examen spectroscopique de la vapeur produite n'a montré que la ligne de sodium. Il est vrai que, chauffant seulement au rouge blanc, je n'avais pas atteint la température des fours de verrerie, et je suis tout porté à croire que le dernier essai (chauffage du mélange de silice, de sel marin, de charbon et d'oxyde métallique), aurait parfaitement réussi dans un four de verrerie. C'est dans des conditions identiques que se forme le chlorure de silicium, qui se décompose ensuite et se précipite à l'état d'oxyde, tandis que l'acide chlorhydrique se dégage.

VARIA

Sur les phosphures métalliques.

M. Albert Granger a présenté tout récemment comme sujet de thèse un important travail sur les phosphures métalliques. Après avoir fait un examen critique des tentatives de ses devanciers, l'auteur étudie successivement les diverses méthodes employées pour la préparation des combinaisons des métaux avec le phosphore, puis il décrit les propriétés d'un certain nombre de ces composés.

Nous allons le suivre dans les différentes parties de son mémoire et résumer les principaux résultats qu'il a obtenus.

Préparation des phosphures

Action du phosphore sur les métaux. — En reprenant le dispositif employé pour la première fois par Schrötter, c'est-à-dire en chauffant le métal à étudier dans un courant de vapeur de phosphore entraînée par un gaz inerte, M. Granger a pu préparer un certain nombre de phosphures métalliques, et constater que quelques métaux pouvaient rester inattaqués par le phosphore dans un intervalle de température assez étendu. L'auteur a dû recommencer presque tout le travail de son prédécesseur, tant à cause de l'incertitude des analyses de celui-ci que de l'insuffisance des renseignements contenus dans son mémoire. Il a pu constater que si beaucoup de composés étaient discutables, cela tenait à deux raisons :

1° Une partie des métaux soumis à l'expérience n'étaient pas connus à un état suffisamment pur ;

2° En ne prenant pas le soin de refroidir son appareil rapidement et au sein de vapeur de phosphore, le savant viennois décomposait partiellement ses phosphures. En effet, le courant gazeux à température encore assez basse pouvait provoquer un départ de phosphore, puisque la tension de dissociation ne pouvait s'établir, l'atmosphère de l'appareil n'étant pas limitée. En ayant la précaution de rendre le refroidissement aussi rapide que possible, et en continuant de laisser circuler un courant de vapeur phosphorée sur le corps encore chaud, on peut alors éviter cette perte de phosphore, et obtenir des phosphures purs et cristallisés.

Le phosphore donne avec les métaux des corps, que l'on peut considérer comme des alliages de phosphore et de métal, et qui, par leurs propriétés particulières, ont pu être pris quelquefois pour des composés définis. Quelques-uns, par une sorte de pseudo-morphose, peuvent prendre, non une apparence, mais même une forme cristalline qui les fait confondre, à première vue, avec d'autres combinaisons bien nettes et de composition différente.

Dans les mêmes conditions de température on trouve toujours des teneurs semblables en phosphore ; mais, en suivant de près l'expérience, on peut se rendre compte de petits écarts que l'on ne rencontre pas dans les phosphores proprement dits. Parmi ces alliages, nous pourrons citer Cu^3P et Fe^4P, décrits le premier par Abel et le second par Sidot. En insistant sur l'action du phosphore sur ces deux corps, on voit que la quantité de métalloïde retenue par le métal augmente avec la durée de la chauffe, et qu'elle tend vers une limite, donnée par un composé défini, que l'on atteint si l'on prolonge suffisamment l'expérience. Ainsi le phosphure approché Cu^3P, à la température où il se forme, peut se transformer en un composé cristallisé Cu^5P^2 parfaitement distinct par ses propriétés physiques et chimiques des alliages plus ou moins voisins de Cu^3P. En maintenant fondu du sous-phosphure de fer, du phosphore se dégage, et M. Sidot a cru voir là, non une décomposition, mais une purification de la matière se libérant ainsi d'un excès de phosphore. En prolongeant plus ou moins la chauffe on arrive à des produits plus ou moins déphosphorés, parmi lesquels Fe^4P.

Avant Sidot on avait déjà décrit un autre phosphure Fe^3P (1). Freese (2) en fait justice dans un travail très étendu sur les phosphures de fer, travail dans lequel il a montré que ces corps, beaucoup trop nombreux, n'étaient pour la plupart que des mélanges.

Action de l'hydrogène phosphoré sur les métaux. — Cette manière d'opérer, quoique employée par plusieurs chimistes, ne présente aucun avantage. Aux températures où l'on est obligé de porter les métaux pour déterminer la combinaison, il y a suffisamment de phosphore mis en liberté

(1) M. Granger, à sa soutenance, a signalé ce fait que, dans des travaux modernes, on parle couramment de Fe^3P, et qu'on en attribue la parenté à des savants qui ne l'ont jamais étudié, tels que Schrötter et Percy. Voir Carnot et Goutal (C. R. CXXV, 151), Jüpner (*Mon. Ques.*, 1896, 139).

(2) Freese (*Pog. Ann.*, t. CXXXII, p. 225).

par suite de la décomposition du gaz, pour que l'on se trouve ramené à la méthode précédente, puisque l'on chauffe un métal dans la vapeur de phosphore entraînée par un gaz inerte.

Action des métaux sur l'acide phosphorique et les phosphates seuls ou en présence du charbon. — Quelques expérimentateurs ont essayé en vain de préparer des phosphures en chauffant un métal oxydable avec de l'acide phosphorique ou un phosphate. A cause de la température élevée, nécessaire pour que la réaction se produise, on ne peut préparer que des produits très pauvres en phosphore.

En ajoutant du charbon, on met bien en liberté du phosphore qui peut se combiner à l'élément métallique ; mais comme on est obligé, là encore, de recourir à une température élevée, longtemps maintenue (ce qui est une mauvaise condition), on ne peut obtenir de résultats satisfaisants que dans le cas très rare où les phosphures sont stables à haute température.

Réduction des phosphates ou phosphites par le charbon ou l'hydrogène. — La réduction des phosphites et phosphates ne donne que des produits altérés. Comme il faut opérer à haute température et prolonger l'action du réducteur, on se trouve dans les conditions les meilleures pour décomposer les phosphures à mesure de leur formation. En effet, il est impossible de maintenir une atmosphère saturée de vapeur de phosphore, et la dissociation peut se produire aisément.

Action de l'hydrogène phosphoré sur quelques combinaisons métalliques. — *A priori* il semble possible d'isoler des phosphures en faisant passer du phosphure d'hydrogène sur des corps tels que les chlorures, oxydes ou sulfures des métaux. Dans la pratique, il y a avantage à substituer au gaz phosphoré de l'hydrogène et de la vapeur de phosphore qui donnent lieu aux mêmes réactions.

Action de l'hydrogène phosphoré sur les solutions métalliques. Il existe un désaccord complet entre les résultats obtenus par les différents auteurs. En reprenant leurs expériences, on s'explique aisément leurs discordances. Ici plusieurs phénomènes se passent simultanément : il y a d'abord mise en liberté de l'acide du sel, et formation d'un précipité de phosphure, qui peut être mélangé de phosphore ; mais, la production d'acide croissant, il y a réaction secondaire de l'acide sur le phosphure et sur le phosphure d'hydrogène.

La température et la concentration de la liqueur ne sont pas sans influence, de sorte que, comme il se produit simultanément plusieurs réactions donnant des produits différents, on n'arrive à isoler que des mélanges fort complexes.

Action du phosphore sur quelques sels métalliques en présence de l'eau. — Presque tous les sels donnent, dans ces conditions, des mélanges de métal et de phosphure impossibles à séparer. Dans un cas particulier pourtant, en maintenant du phosphore et du phosphite de cuivre au sein de l'eau, on a vu se produire du phosphure cuivreux pur et cristallisé.

Action de quelques combinaisons du phosphore sur les métaux. — M. Granger, devant les difficultés qu'il rencontrait dans les expériences que nous venons de résumer, a pensé qu'il serait possible d'isoler quelques phosphures en chauffant des métaux dans la vapeur des combinaisons halogénées du phosphore. Avec le chlorure phosphoreux on obtient en effet un chlorure et un phosphure.

Il a étudié aussi comment se comportaient avec les métaux les fluorure, bromure et iodure phosphoreux. Cette méthode n'est applicable qu'au cas où la combinaison du métal avec l'halogène est soluble dans un liquide sans action sur le phosphure.

Action du phosphore sur quelques combinaisons métalliques. — On peut également tirer parti de la réaction du phosphore sur les chlorures métalliques pour la préparation des phosphures ; le phosphore se combine au métal et élimine le chlore à l'état de chlorure phosphoreux.

Action du phosphore et de l'hydrogène sur quelques chlorures et oxydes. — Certains chlorures résistent à l'action du phosphore ; en faisant agir simultanément l'hydrogène, il a été possible de les transformer en phosphures. Cette manière d'opérer peut être appliquée à quelques oxydes.

Propriétés des Phosphures

Les phosphures sont des corps solides ayant le plus souvent l'éclat métallique. Tous sont plus ou moins décomposables par la chaleur, de sorte que lorsqu'on les chauffe dans un courant gazeux, on les décompose presque toujours en partie, puisque l'on facilite la dissociation.

Le chlore et le brome les attaquent énergiquement, l'oxygène les transforme généralement en phosphates. Certains phosphures, comme les sesquiphosphures de fer, de nickel et de cobalt, s'oxydent difficilement et résistent à l'action des acides et de l'eau régale.

La potasse fondue oxyde tous les phosphures ainsi que la potasse bromée.

M. Granger a essayé de préparer des phosphures alcalins ; il s'est trouvé arrêté par l'impossibilité de séparer le phosphure formé soit de l'excès de phosphore, soit de l'excès de métal. Ces phosphures impurs, préparés par action directe, sont des corps brunâtres, de consistance cireuse, très inflammables et altérables à l'humidité.

Le magnésium se combine facilement au phosphore vers 600° ; mais, à cette température, il at-

taque tous les corps que l'on emploie comme support, de sorte qu'il est impossible d'isoler un produit pur. Le phosphure de magnésium est facilement oxydable et se décompose au contact de l'eau.

L'aluminium ne se combine pas au phosphore, du moins jusqu'au voisinage de 1000°.

Le chrome s'unit directement au phosphore vers 600° et en retient environ 21 %; mais la phosphoration se fait difficilement dans toute la masse. Il est facile de préparer le protophosphure de chrome en chauffant du chlorure chromique dans un courant de vapeur de phosphore et d'hydrogène. Le corps CrP est grisâtre, sa structure est graphitoïde ; il est inattaquable par les acides et l'eau régale.

Le manganèse, à 700°, peut absorber jusqu'à 24 % de phosphore. La difficulté de se procurer ce métal, absolument débarrassé de matières étrangères, ne permet pas d'isoler de composés purs. On peut préparer un phosphure Mn^3P^2 en fines lamelles brillantes, de la même manière que le phosphure de chrome.

Le fer se combine facilement au phosphore. On connaissait déjà trois phosphures Fe^2P, FeP, Fe^3P^4. En faisant agir le trichlorure sur le fer métallique, l'auteur a obtenu Fe^4P^3, puis, en chauffant le chlorure ferrique dans la vapeur de phosphore, il l'a transformé en sesquiphosphure Fe^2P^3. Ces deux phosphures sont blancs, cristallisés en aiguilles prismatiques ; ils ne sont facilement attaqués que par le chlore.

Le nickel et le cobalt, dans les mêmes conditions que le fer, donnent tous deux un sous-phosphure et un sesquiphosphure. Ni^2P est en cristaux d'un blanc jaunâtre, Co^2P est blanc, en petites aiguilles dures et éclatantes ; tous deux sont facilement dissous par l'acide azotique. Les sous-phosphures de nickel et de cobalt sont aussi résistants que le composé correspondant du fer.

Il était intéressant d'essayer si, avec le zinc, le cadmium et l'étain, on pourrait utiliser les réactions du chlorure phosphoreux sur le métal ou du phosphore sur le chlorure, et retrouver les composés déjà connus. Les résultats n'ont pas été satisfaisants, car on n'a pas pu séparer les produits de la réaction sans les altérer.

Le cuivre à 700° se transforme en sous-phosphure de cuivre, puis, vers 900°, en un autre phosphure Cu^5P^2. En chauffant soit le cuivre dans la vapeur de trichlorure de phosphore, soit le chlorure cuivreux dans la vapeur de phosphore, il se forme du biphosphure de cuivre. Nous avons vu plus haut comment s'obtenait le phosphure cuivreux.

Le mercure ne s'unit pas directement au phosphore. Chauffé avec du biiodure de phosphore il se transforme en phosphure Hg^3P^4, cristallisé en prismes hexagonaux combinés avec les facettes p et a' d'un rhomboèdre. Le phosphure de mercure se détruit facilement sous l'influence de la chaleur.

Le plomb, le bismuth et l'antimoine ne se combinent pas au phosphore directement ; toutes les tentatives faites pour obtenir des phosphures par voie indirecte n'ont donné que des corps amorphes, contenant des quantités extrêmement faibles de phosphore.

L'argent et le chlorure d'argent à 400° se transforment en biphosphure, quand on les chauffe dans la vapeur de phosphore. A 500° le biphosphure d'argent se décompose et laisse dégager tout son phosphore si on le maintient dans un courant de gaz inerte.

L'or se comporte comme l'argent ; il se combine au phosphore à la même température et donne Au^3P^4 qui se détruit facilement sous l'influence de la chaleur.

Le platine est facilement attaqué par le phosphore ; il donne des composés extrêmement fusibles qu'il est très difficile d'obtenir cristallisés. A 500° il se forme du biphosphure, vers 600° on ne trouve plus qu'un corps moins riche en phosphore Pt^3P^5, au-dessus de 700° c'est du sous-phosphure qui prend naissance, enfin à 1000° le métal ne retient plus que quelques centièmes de phosphore.

Les phosphures de platine, très lentement attaqués par l'eau régale, se dissolvent rapidement dans les alcalis fondus.

Séparation de l'acide phosphorique et des métaux

Pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique et des métaux, M. Granger a employé avec succès les méthodes électrolytiques dans tous les cas où cela était possible. Le fer, le nickel, le zinc, le cobalt, le cuivre, le cadmium et l'étain ont pu être facilement dosés alors que les procédés ordinaires de l'analyse sont assez délicats. Presque toujours l'acide phosphorique a été précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans quelques cas, l'auteur a employé le réactif de Chancel et l'a dosé à l'état de phosphate de bismuth. Le réactif nitro-molybdique a été employé le moins souvent possible pour les séparations, par suite de la difficulté de débarrasser la liqueur du molybdène en excès.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 mars. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre. Note de M. Berthelot.

L'action de l'effluve électrique sur les composés azotés a fourni les résultats suivants :

1° La plupart des composés organiques azotés mis en expérience ont fixé une nouvelle dose d'azote sous l'influence de l'effluve, quelle que soit la fonction de ces composés : alcalis, amides, nitriles, oximes, corps nitrés, etc. On a obtenu ainsi des polyamines, polyamides et dérivés condensés.

Cette absorption s'observe même avec un principe à molécule élevée comme l'albumine. Quelques exceptions ont été observées pour l'éthylamine, l'allylamine, la phénylhydrazine, l'urée sulfurée et les diamines éthyléniques et propyléniques, lesquelles sont demeurées à peu près stationnaires, au point de vue de la fixation de l'azote. La méthylamine et le nitrométhane ont même perdu de l'azote : sans aucun doute parce que ces deux derniers principes sont les premiers termes des séries homologues, et qu'ils renferment seulement un atome de carbone ; le rapport atomique de l'azote au carbone dans les polyamines dérivées des composés monoazotés sous l'influence de l'effluve étant généralement inférieur à l'unité. Les diamines, dont la molécule est déjà riche en azote, ne fixent cet élément qu'en proportion nulle ou très faible.

2° Les composés qui se rattachent à la série grasse perdent de l'hydrogène, en même temps qu'ils fixent de l'azote ; cette perte étant de même ordre que celle des carbures d'hydrogène et des alcools de la même série. Elle est notablement plus forte, s'élevant à 3 atomes d'hydrogène environ pour les méthylamines, éthylamines, propylamines ; à 2 atomes pour l'allylamine et pour les éthylènediamine et propylènediamine. Il se constitue ainsi des composés de formule simulaire entre eux, mais dont le caractère cyclique, développé aux dépens de la capacité de saturation de l'azote, est d'autant plus accentué que la molécule originelle renferme un plus grand nombre d'atomes de carbone. On observe des exceptions à cet égard pour les composés très oxygénés tels que le nitréthane et la glycollamine, précisément comme pour les acides très riches en oxygène.

Les composés de la série benzénique, le pyrol, l'indol, ne perdent pas d'hydrogène en absorbant l'azote ; pas plus que les carbures et phénols de cette série. La pyridine ne perd pas non plus d'hydrogène, en absorbant l'azote ; tandis que la pipéridine, qui en représente l'hydrure en fixant l'azote, dégage son excès d'hydrogène, et même, semble-t-il, un atome de plus ; précisément comme l'éthylamine et analogues comparés aux alcools et carbures générateurs.

3° La dose d'azote fixée par un alcali est d'autant plus forte que l'accumulation des groupes hydrocarbonés gras ou benzéniques est plus grande. Ainsi la triméthylamine absorbe plus d'azote que son isomère la propylamine, la benzylamine l'absorbe plus mal que la toluidine et la méthylamine, alcali secondaire, l'absorbe mieux.

4° Lorsque l'azote est fixé par simple addition, sans élimination d'hydrogène, le composé qui prend naissance ne peut dériver du principe qui l'a engendré, par une substitution simple de AzH^2, AzH ou Az à l'hydrogène. Ce dernier élément n'ayant subi aucune élimination, le composé azoté nouveau ne saurait dériver par substitution que d'un composé plus hydrogéné. Dans le cas de la série benzénique, par exemple, il ne dérivera pas de la benzine, mais de ses hydrures, etc.

— Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air. Note de M. A. Gautier.

L'auteur dit que l'oxydation de l'oxyde de carbone dilué dans l'air par l'anhydride iodique lui sert depuis sept à huit années à doser l'oxyde de carbone dilué dans l'air au 1000° et même au 20000°. Il fait remarquer que cette méthode peut être faussée par la présence de certains hydrocarbures tels que l'acétylène qui réduisent un peu l'acide iodique à 50°-60°C. et l'éthylène qui empêche l'oxydation de l'oxyde de carbone.

— Sur l'importance du sucre considéré comme aliment. Nouvelle démonstration de la supériorité de la valeur nutritive du sucre sur celle de la graine, en égard à la valeur thermogène respective de ces deux aliments simples. Note de M. A. Chauveau.

De cette longue note nous pouvons tirer une conclusion importante : Tout élément doit être jugé au point de vue de sa valeur nutritive, à l'aide de deux critériums : 1° Son aptitude à fournir le potentiel directement et immédiatement employé à la dépense énergétique qu'entrainent les travaux physiologiques ; 2° l'influence indirecte que cet aliment est capable d'exercer sur les dépenses et les restitutions spéciales attachées au renouvellement et à la formation des éléments anatomiques de l'organisme. A ce double point de vue, la supériorité des sucres sur les graisses est de toute évidence. Elle se traduit toujours en toute circonstance, surtout dans les cas où s'active la fonction rénovatrice et formatrice des tissus animaux. Ceci indique l'importance de la place que le sucre peut tenir dans l'alimentation.

M. Chauveau termine son remarquable travail par cette importante déclaration : « Les Pouvoirs publics ont-ils raison de traiter le sucre comme un aliment de luxe imposable à merci ? Ne conviendrait-il pas, au contraire, de le mettre à la portée de toutes les bourses et d'en étendre considérablement l'usage ?... Il serait à désirer que ceux à qui incombe le soin de résoudre ces questions fussent tout à fait familiarisés avec les indications fournies sur elles par la science. Peut-être sentiraient-ils alors ce qu'il y a d'irrationnel dans les mesures fiscales tendant à restreindre la consommation du sucre ».

— Les larves des spongiaires et l'homologation des feuillets. Note de M. Ed. Perrier.

— L'expédition au Groënland de la Société de géographie de Berlin Note de M Marcel Bertrand.

— M. Max adresse la suite de son Mémoire « L'Ether, principe universel des forces ».

— M. Mascart présente, au nom de MM. Lumière, une série de photographies stéréoscopiques mon-

trant que les procédés de reproduction des couleurs, par voie indirecte, indiqués précédemment par les auteurs, ont pris un caractère industriel, grâce à de nouveaux perfectionnements dans l'exécution.

— Sur la théorie des nombres premiers. Note de M. LAURENT.

— Les Invariants intégraux et l'optique. Note de M. HADAMARD.

— Sur les lois de réciprocité. Note de M. STOUFF.

— Sur la transformation des fonctions abéliennes. Note de M. HUMBERT.

— De l'énergie d'un système électrisé considérée comme répartie dans le diélectrique. Note de MM. PELLAT et SACERDOTE.

— Sur la conductibilité électrique des lames minces d'argent et l'épaisseur des couches dites de passage. Note de M. VINCENT.

— Quelques propriétés des décharges électriques produites dans un champ magnétique. Assimilation au phénomène de Zeemann. Note de M. A. BROCA.

Il résulte de cette note que les décharges électriques dans les milieux gazeux ont deux formes de trajectoires stables quand elles traversent un champ magnétique : l'une dans la direction même du champ, l'autre suivant des hélices qui s'entourent autour de celui-ci. L'auteur a été conduit aux recherches qui précèdent par l'étude du phénomène de Zeemann. La théorie qui en a été donnée par MM. Lorentz et Zeemann admet dans la flamme l'existence d'ions en vibration.

L'existence de molécules douées de charges électriques dans la flamme est bien montrée par la propriété qu'ont les gaz qui s'en échappent de décharger les corps électrisés. La notion que ce sont des *ions* semble bien prouvée par l'expérience bien connue de Villari. Ce savant a montré que les gaz de la flamme perdent la propriété de décharger les corps électrisés en passant à travers un ozonisateur. La théorie électro-magnétique de la lumière est d'ailleurs satisfaite si les particules vibrantes des sources lumineuses sont susceptibles de produire un champ électromagnétique oscillant, c'est-à-dire sont douées de charges électriques. Dans les idées les plus répandues sur les rayons cathodiques, ceux-ci sont produits également par des ions en mouvement.

On peut donc supposer qu'un tube de Crookes, excité par le courant, n'est autre chose, au point de vue physique, qu'une source lumineuse où les mouvements, limités par l'élasticité du milieu aux hautes pressions, sont remplacés par des trajectoires finies, en un mot une source lumineuse sans réactions élastiques. Il est donc rationnel de chercher un phénomène analogue à celui de Zeemann, visible directement par le phénomène de fluorescence, c'est-à-dire la scission des rayons cathodiques en deux espèces, les uns rectilignes suivant les lignes de forces, les autres s'enroulant autour de celles-ci. Il est probable qu'aux pressions croissantes, des phénomènes analogues se produisent, si l'énergie employée est suffisante pour rendre négligeable la réaction élastique du milieu vis-à-vis de la force vive des molécules. En somme, l'hypothèse des ions est suffisante pour coordonner les faits relatifs à l'émission lumineuse des gaz incandescents et ceux relatifs à la décharge électrique dans les milieux gazeux.

— Sur la formule barométrique. Note de M. ANGOT.

— Sur les caractères des saisons et des années successives. Note de M. GARRIGOU-LAGRANGE.

— Sur les causes du déplacement réciproque de deux acides. Note de M. A. COLSON.

En résumé, quand on traite un chlorure métallique par un acide fixe, le gaz chlorhydrique se dégage ; au contraire, le gaz sulfhydrique est absorbé par les sels métalliques purs et secs. La première réaction est endothermique, la seconde est fortement exothermique, mais, dans les deux cas, une élévation de température active la réaction ; un abaissement de température la retarde, l'arrête même. On peut donc affirmer que la température est le principal facteur des actions chimiques étudiées dans la présente note.

— Sur un nouveau siliciure de chrome. Note de M. ZETTEL.

En chauffant fortement un mélange de cuivre, d'aluminium et de sesquioxyde de chrome dans un creuset en terre réfractaire, au four Perrot, et en utilisant la grande quantité de chaleur qui se produit par la réduction du sesquioxyde de chrome par l'aluminium, le silicium étant fourni par le creuset de terre réfractaire, on obtient un siliciure de chrome de formule $SiCr^3$ bien cristallisé, très stable et résistant à l'action des acides à l'exception de l'acide fluorhydrique.

— Sur une méthode nouvelle de fractionnement des terres yttriques. Note de M. URBAIN.

Il résulte de cette note que les terres yttriques se séparent, dans le fractionnement des éthylsulfates, de la façon suivante : yttrium, terbium, holmium et dysprosium, erbium, ytterbium.

— Sur deux modes de décomposition de quelques éthers sulfocyaniques. Note de M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Les hypochlorites à excès d'alcalis agissent de la façon suivante sur divers éthers sulfocyaniques.

Sulfocyanate de méthyle. — A chaud, il se dégage de l'azote et il se forme de l'acide méthylsulfureux et de l'acide carbonique ; s'il y a un grand excès de soude, il y a production d'acide méthylsulfureux et d'un peu d'acide sulfurique.

Sulfocyanate d'éthyle. — Il y a formation d'azote, d'acide éthylsulfureux et d'un peu d'acide sulfurique. S'il y a un grand excès de soude, il y a toujours dégagement d'azote avec production d'éthylsulfite, de cyanure de potassium et d'un peu d'acide sulfurique. L'action oxydante de l'hypochlorite étant épuisée, le réactif agit comme réactif alcalin : il y a formation de sulfure d'éthyle, de cyanure et de cyanate.

Sulfocyanate d'amyle. — Réaction lente avec production d'amylsulfite, de cyanure de sodium et d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Sulfocyanate de méthylène. — L'hypochlorite de calcium en solution concentrée l'attaque vivement à chaud : la réaction est la même que pour le sulfocyanate de méthyle, sauf qu'il y a production d'acide méthylène disulfureux. Dans d'autres conditions, il y a formation de cyanure métallique avec traces de cyanate et de sulfate.

Isosulfocyanate d'allyle. — L'attaque n'a lieu qu'en chauffant fortement ; il se dégage de l'azote, et de l'acide sulfurique prend naissance.

— Sur quelques éthers oxydes du β-naphtol. Note de M. Bodroux.

Par l'action des halogénés alcooliques sur le β-naphtol dissous dans la potasse, on obtient les éthers oxydes de ce phénol.

Ether éthylique. — Fond à 36°-36°5.

Ether propylique. — Aiguilles incolores prismatiques fusibles entre 39°-40°C.

Ether isopropylique. — Aiguilles incolores, point de fusion 41°.

Ether isobutylique. — Lamelles nacrées P.F. 33°.

Ether isoamylique. — Lamelles blanches P.F. 26°5. Bout à 315°-316°.

— Sur l'oxydation de la glycérine par la bactérie du sorbose. Note de M. G. Bertrand.

La bactérie du sorbose oxyde la glycérine en donnant la dioxycétone.

— Sur la stérilisation des liquides par filtration. Note de M. Hausser.

— Des différents modes d'élimination de la chaux chez les rachitiques et des diverses périodes du rachitisme. Note de M. Babeau.

L'élimination en excès de la chaux dans le rachitisme peut se produire par les urines ou par les fecès. Cette élimination se produit surtout dans la période rachitisante, et aboutit à la période de rachitisme constitué. L'élimination anormale s'arrête, les déformations seules restent.

(Il y a longtemps que ces faits ont été constatés, mais la question du rachitisme n'est pas élucidée pour cela. L'important est de savoir pourquoi se produit cette abondante élimination de la chaux, pourquoi cette dénutrition du système osseux. Ce n'est pas l'effet qu'il s'agit de connaître, c'est la cause, de manière à pouvoir la combattre. Or, jusqu'à présent, malgré les recherches de M. Chabrié, cette cause ne paraît pas être connue. Cependant il est un fait à remarquer, c'est que le rachitisme paraît arrêter son évolution à l'époque de la puberté. Y aurait-il une relation entre le développement des organes génitaux et du système osseux?

— Embryogénie de la larve double des Diplosomidés (ascidies composées). Note de M. Antoine Pizon.

— Sur le clivage de la cuticule, en tant que processus temporaire ou permanent. Note de M. Pautel.

— Essai de culture du Tricholoma nudum. Note de MM. Costantin et Matruchot.

— Action des différents sels sur la structure des plantes. Note de M. Dassonville.

— Sur un nouveau type générique des Schyzomycètes. Le *Chatinella.* Note de M. Roze.

— M. Darget adresse une note relative à diverses reproductions photographiques.

Séance du 21 mars. — Solutions algébriques de diverses questions concernant les équations indéterminées du second degré à trois termes. Note de M. de Jonquières.

— Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes. Note de M. Arm. Gautier.

L'acide chromique en solution aqueuse concentrée oxyde mal l'oxyde de carbone. Le permanganate de potasse à 1/1000 est réduit lentement à froid; avec une solution au 1/100 la réaction est plus rapide. La solution d'acide iodique au 1/100 n'oxyde pas à froid l'oxyde de carbone; au 1/10 à 100° la réaction devient très sensible. L'anhydride iodique oxyde à chaud l'oxyde de carbone qui en dégage l'iode. Le chlorure d'or est un excellent réactif de l'oxyde de carbone; avec le gaz pur la réaction est presque immédiate, même à froid. L'oxyde d'argent humide absorbe lentement le gaz oxyde de carbone. L'oxyde mercurique humide ainsi que l'oxyde mercureux ne paraissent pas absorber l'oxyde de carbone.

— M Girod, d'Almenèges (Orne), adresse l'indication d'un procédé pour la détermination de la place des projectiles dans les tissus, et une réclamation de priorité à ce sujet.

— M. Challe soumet au jugement de l'Académie une note intitulée: Projet ayant pour but d'éviter les abordages en mer pendant les temps brumeux.

— M. Ponchel adresse une note relative à la construction d'un aérostat.

— M. Merlato adresse, pour les concours des prix Montyon, une note relative à ses diverses inventions.

— Observations du Soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner) pendant le quatrième trimestre de 1897. Note de M. Guillaume.

— Nouvelles séries de photographies de la chromosphère entière du soleil. Note de M. Deslandres.

— Sur les transformations singulières des fonctions abéliennes. Note de M. Humbert.

— Sur les fonctions discontinues développables en séries de fonctions continues. Note de M. Baire.

— Caractères de la transformation des rayons X par la matière. Note de M. Sagnac.

On peut résumer les caractères de la transformation des rayons X par la matière en disant: Une matière M qui reçoit des rayons X issus d'un tube à vide émet de nouveaux rayons, moins pénétrants, à la manière de la lame focus d'un tube à vide *plus doux* que le premier. Seulement on ne peut pas dire que ces rayons S, émis par M, sont simplement choisis dans le faisceau incident, comme s'il y avait simple diffusion élective; il y a *transformation* des rayons X. Si M est une matière telle que le zinc, le plomb, les rayons S très peu pénétrants qu'elle émet ne paraissent exister en quantité notable dans le rayonnement d'aucun des tubes à vide actuellement employés.

— Sur l'irradiation photographique, applications diverses. Note de M. Ch. Féry.

— Remarques au sujet de la communication de M. Féry, par M. Cornu.

— Sur un amplificateur universel destiné aux agrandissements photographiques. Note de M. J. Carpentier.

— Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes. Applications. Note de M. Schlœsing fils.

— Sur le néodyme. Note de M O. Boudouard.

Le néodyme donne un sulfate double de potassium plus soluble que le praséodyme, ce qui permettrait une séparation peut-être plus rapide que la méthode des cristallisations fractionnées.

— Sur l'explosion des mélanges grisouteux par l'étincelle électrique. Principe de la dérivation du courant. Note de MM. Meunier et Couriot.

Pour éviter l'explosion, il est nécessaire de relier par un conducteur secondaire deux des points des conducteurs entre lesquels se produit l'étincelle. Lorsque le rapport des résistances acquiert une valeur élevée, c'est-à-dire lorsque la résistance est très grande dans la dérivation parallèle, l'étincelle de rupture détermine invariablement l'explosion. L'étincelle, se produisant sur un circuit unique dont la rupture entraîne l'extinction complète du courant, provoque nécessairement l'explosion. L'explosion est d'autant plus facilement évitée que le rapport $\frac{r'}{r} = \frac{i}{i'}$ se rapproche de l'unité.

— Sur les propriétés du sulfure de strontium phosphorescent. Note de M Rodriguez Mourelo.

Cette note a pour but de montrer que le sulfure de strontium, répandu dans un corps inerte et non phosphorescent, communique à ce dernier sa propriété phosphorescente.

— Sur les dérivés chlorés du carbonate de phényle. Note de M. Barral.

On peut, par chloruration directe du carbonate de phényle dissous dans le tétrachlorure de carbone en présence d'iode ou de pentachlorure d'antimoine, obtenir des dérivés chlorés. On a préparé ainsi du carbonate de phényle bichloré en aiguilles fusibles à 142°, et des produits plus chlorés et fusibles à des températures supérieures à 142°.

— Sur les cholestérines des végétaux inférieurs. Note de M. E. Gérard.

Les cholestérines retirées soit des espèces microbiennes, soit des algues, appartiennent, par leurs réactions particulières, aussi bien que par leur facile altérabilité à l'air, au groupe de l'ergostérine, comme celles des champignons et des lichens.

— Etude sur l'anatomie et l'histologie du rectum et des glandes rectales des orthoptères. Note de M. Bordas.

— Sur les matières de réserve de la Ficaire. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Tectonique de la région secondaire et montagneuse comprise entre les vallées d'Ouzom et d'Aspe (Basses-Pyrénées). Note de M. J. Seunes.

— Sur la classification phylogénique des Lamellibranches. Note de M Douville.

— De la visibilité des rayons X par certains aveugles. Note de M. Foveau de Courmelles.

— Application de la radiographie à l'étude des malformations digitales. Note de MM. Albert Londe et Henry Meige.

— Application de la radiographie à l'étude d'un cas de myxœdème (développement du système osseux sous l'influence du traitement thyroïdien). Note de MM. Albert Londe et Georges Gasne.

— Paralysie expérimentale sous l'influence des venins. Altérations de la moelle (poliomyélite) et des nerfs (névrite). Note de MM. Charrin et Claude.

— Sur les éruptions du Vésuve. Note de M. E. Semmola.

— M. le Directeur des Services de la Compagnie des Messageries maritimes, transmet à l'Académie un extrait d'un Rapport de M. le lieutenant de vaisseau Bourdon, concernant la capture d'un Lamantin dans la mer Rouge.

— M. Kantor adresse une réclamation de priorité à l'occasion de plusieurs notes de M. Paul Serret, insérées en 1897 dans les Comptes-Rendus.

— M. Chapel adresse une note ayant pour titre : « Relations harmoniques des planètes supérieures ».

— Sur l'oxydation de quelques composés amidés et thioamidés. Note de M. Œchsner de Coninck.

L'oxydation par les hypochlorites alcalins à excès d'alcali de quelques amides, urées et sulfourées, donne toujours lieu à un dégagement d'azote avec production d'acide carbonique, d'eau, d'acide sulfurique, d'une amine (phénylsulfo-urée), d'un alcool (oxaméthane).

Séance du 28 mars. — Etude préliminaire d'une méthode de dosage de l'oxyde de carbone dilué d'air. Note de M. A. Gautier.

Cette méthode est celle indiquée par M. Nicloux, c'est-à-dire dosage de l'oxyde de carbone par oxydation au moyen de l'anhydride iodique à une température de 60 à 65°.

— Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone et sur la transformation de ce gaz, à la température ordinaire en acide carbonique. Note de MM. Potain et Drouin.

De l'air contenant de l'oxyde de carbone, mis en contact avec une solution au 1/1000 de chlorure de palladium, réduit ce dernier avec formation d'acide carbonique. Cette méthode permet de reconnaître la présence de 1/1 000 d'oxyde de carbone dans l'air.

— M. Bouquet de la Grye demande à l'Académie d'inviter les deux sections d'astronomie et de géographie et navigation à étudier la question de la modification de l'heure nationale.

— Rapport sur un Mémoire de M. Bigourdan, intitulé : « Histoire céleste du xvii° siècle » de Pingré, par M. Callandreau.

— L'Association des anciens élèves de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la ville de Paris, invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du buste de Schützenberger, qui aura lieu le dimanche 3 avril. MM. Schlœsing et Gautier sont désignés pour représenter l'Académie à cette cérémonie.

Cette cérémonie a eu lieu, à la date indiquée, en présence de la famille et au milieu d'une affluence considérable d'anciens élèves de Schützenberger. Ceux-ci ont tenu à honorer à la fois le savant qui leur avait donné l'exemple d'une honnêteté scientifique devenue rare aujourd'hui, et le professeur qui avait toujours considéré son enseignement comme un apostolat.

M. A. Gautier, au nom de l'Institut, a retracé la vie et les principaux travaux de Schützenberger, et il a terminé en déclarant que le premier directeur de l'Ecole de Chimie devait avoir un successeur digne de lui. M. Gariel, directeur intérimaire, annonça alors que le successeur de Schützenberger était

M. Ch. Lauth, l'un des premiers organisateurs de l'École. La Ville de Paris ne pouvait faire un meilleur choix.

— Observations de la comète Perrine (1898, mars 19), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest, de 0,305 mètre d'ouverture. Note de MM. Bigourdan et Fayet.

— Observation de la comète de Perrine, faite au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. Picart.

— Observation de la comète de Perrine, faite à l'Observatoire de Toulouse (équatorial Brunner. Note de M. Rossard.

— Éléments de la comète de Perrine. Note de M. Lagarde.

— Théorème fondamental sur les transformations birationnelles à coefficients entiers. Note de M. Kantor.

— Sur certaines équations fonctionnelles linéaires. Note de M. Lémeray.

— Recherches de précision sur la dispersion infra-rouge du spath d'Islande. Note de M. Carvallo.

— Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Mariotte. Note de M. D. Berthelot.

L'auteur se propose, dans cette note, d'établir que les volumes moléculaires des gaz peuvent être évalués exactement si l'on connaît la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique et que, par suite, les poids moléculaires rigoureux peuvent être déterminés au moyen de deux données physiques connues avec une grande précision : densité et compressibilité. Il admet que, dans les cas de raréfaction extrême,les volumes moléculaires de tous les gaz sont rigoureusement égaux ; il ne s'agit donc plus que de calculer ce que deviennent ces volumes moléculaires sous la pression atmosphérique. L'écart de la compressibilité des gaz, dits permanents, par rapport à la loi de Mariotte, à température constante, peut être représenté au voisinage de la pression atmosphérique par la formule

$$(1) \qquad \varepsilon = \frac{p_o v_o}{pv} - 1 = a(p - p_o),$$

v_o étant le volume d'une masse de gaz sous la pression atmosphérique p_o, v son volume sous la pression p, a un coefficient qui, d'après les expériences de Regnault, est constant entre 1 atmosphère et 6 atmosphères. On peut admettre que cette formule représente encore la compressibilité du gaz entre 0 atmosphère et 1 atmosphère. Considérons deux gaz sous une pression infiniment faible p ; d'après ce qui précède, leurs volumes moléculaires ont une même valeur v. Comprimons-les jusqu'à la pression atmosphérique. Leurs volumes moléculaires cessent d'être égaux et prennent les valeurs

$$v_o = v\frac{p}{p_o}\left[1 + a(p - p_o)\right] = v\frac{p}{p_o}(1 + ap - ap_o),$$

$$v'_o = v\frac{p}{p_o}\left[1 + a'(p - p_o)\right] = v'\frac{p}{p_o}(1 + a'p - a'p_o),$$

dont le rapport, si p est infiniment faible, aura la valeur

$$\frac{v_o}{v'_o} = \frac{1 - ap_o}{1 - a'p_o}.$$

Les volumes moléculaires des divers gaz prennent donc, sous la pression atmosphérique, avec ce choix particulier d'unité, des valeurs proportionnelles à $1 - a$, $1 - a'$, $1 - a''$... Soient d, d' d''..., leurs densités sous la pression atmosphérique, à la température considérée. Leurs poids moléculaires sont égaux aux produits des volumes moléculaires par les densités correspondantes, c'est-à-dire proportionnels à

$$(1 - a)d, \qquad (1 - a')d' \qquad (1 - a'')d''.$$

— Moteurs à combustion et haute compression. Note de M. A. Witz.

— Sur le champ hertzien. Note de M. Albert Turpain.

— Sur un iodure de tungstène. Note de M. Defacqz.

On peut préparer l'iodure TuI^2 par l'action de l'acide iodhydrique sur l'hexachlorure de tungstène pur.

— Bases quinoléiques. Note de M. Delépine.

L'auteur, dans cette note, étudie les bases quinoléiques au point de vue thermochimique.

Quinoléine. Chaleur de formation	— 32,8 cal.
Tétrahydroquinoléine	+ 0,4 —
α-méthylquinoléine	— 32,75 —
Tétrahydro (α) méthylquinoléine	+ 9,1 —

La formation de la quinoléine à partir de l'aniline et de la glycérine dégage + 23,7 calories.

» » à partir de l'o-toluidine et du glyoxal + 15,7 calories.

» » à partir de l'aniline et de la paraldéhyde + 4.4.

— Combinaisons des bases organiques avec divers sels oxygénés. Note de M. Tombeck.

On obtient facilement des combinaisons de l'aniline et de l'orthotoluidine avec divers sels oxygénés en versant l'aniline en excès dans une solution du sel métallique oxygéné. De cette manière on a obtenu :

1° Le sulfate double de cadmium et d'aniline $SO^4Cd(C^6H^7Az^2)$, en cristaux lamellaires.

2° Le sulfate double de zinc et d'aniline $SO^4Zn(C^6H^7Az^2)$ en paillettes brillantes.

On a obtenu de même les combinaisons de sulfate de magnésium, de nickel, de cobalt et de cuivre avec l'aniline. Les azotates donnaient aussi des sels parfaitement cristallisés.

— Nouvelles observations sur quelques stades de l'évolution des *Urnes*. Note de MM. Kunstler et Gruvel.

— Sur l'encéphale des Glycériens. Note de M. Gravier.

— Sur le rapport des centrosomes avec les cils vibratiles. Note de M. Henneguy.

— Sur la structure des mycorhizes. Note de L. Mangin.

— Sur le remplacement de la tige principale par une de ses ramifications. Note de M. Boirivant.

— Préparation biochimique de la dioxyacétone cristallisée. Note de M. G. Bertrand.

Il suffit d'ensemencer de bactéries de la sorbose une décoction de levure contenant 4 à 5 grammes d'extrait par litre et additionnée de 5 à 6 % de glycérine à la température de 30° pour obtenir, au bout de dix à quinze jours, 20 à 25 grammes de dioxyacétone cristallisée.

— Sur le traitement de la rage par l'injection de substance nerveuse normale. Note de M. Babes.

Séance du 4 avril. — Sur un point de doctrine dans la théorie des formes quadratiques. Note de M. de Jonquières.

— Contribution à l'étude du phénomène de Zeemann. Note de MM. Becquerel et Deslandres.

MM. Cornu et Michelon ont déjà remarqué que le phénomène découvert par MM. Lorentz et Zeemann était plus complexe que ne l'avaient indiqué ces derniers savants. M. Becquerel, dans la présente note, signale que, contrairement à ce qui a été observé jusqu'ici, une raie peut se diviser de manière que les composantes polarisées perpendiculairement au champ comprennent le groupe polarisé parallèlement.

— Mouvements de la Sensitive développée dans l'eau. Note de M. G. Bonnier.

— M. Maurice Lévy présente la première partie des Leçons qu'il a professées au Collège de France, en 1893-1895, Sur la Théorie des Marées,

Commissions de prix chargées de juger les concours de 1898.

Prix Francœur. — MM. Darboux, Hermite, Bertrand (J.), Poincaré, Picard.

Prix Poncelet. — MM. Hermite, J. Bertrand, Darboux, Poincaré, Sarrau.

Prix extraordinaire. — MM. De Bussy, Guyon, de Jonquières, Sarrau, Bouquet de la Grye.

Prix Montyon (Mécanique). — MM. Maurice, Lévy, Boussinesque, Sarrau, Léauté, Sebert.

Prix Plumey. — MM. De Bussy, Sarrau, Guyon, Maurice Lévy, Deprez.

Prix Lalande (Astronomie). — MM. Faye, Wolf, Lœwy, Callandreau, Janssen.

Prix Valz (Astronomie). — MM. Lœwy, Faye, Callandreau, Wolf, Janssen.

Prix Montyon (Statistique). — MM. Haton de la Goupillière, de Jonquières, J. Bertrand, de Freycinet, Rouché, Brouardel.

Prix Jecker. — MM. Friedel, Troost, Arm. Gautier, Moissan, Grimaux, Ditte.

— Sur la déformation des pièces comprimées et la stabilité des grandes charpentes. Mémoire de M. A. Bérard.

— M. Lagarde soumet au jugement de l'Académie divers appareils électriques dont il donne la description et l'emploi.

— M. Le Ministre de l'instruction publique invite les Membres de l'Académie à assister, le samedi 16 avril, à deux heures, à la réunion générale de clôture des séances du Congrès des Sociétés savantes.

— M. de Jonquières offre à l'Académie, en la priant de la conserver dans ses Archives, la lettre autographe de Gauss, dont il avait communiqué le texte dans la séance du 13 avril 1896.

— Sur les congruences qui sont de plusieurs manières des congruences K. Note de M. Guichard.

— Nouvelles expressions des éléments d'un système orthogonal par les fonctions θ de deux arguments et leur application à la dynamique. Note de M. M. Jahnke.

— Sur une transformation de l'équation d'Hamilton. Note de MM. Ebert et Perchot.

— Sur un problème de la théorie analytique de la chaleur. Note de M. Stekloff.

— Sur la conductibilité électrique des solutions de permanganate de potassium. Note de M. Legrand.

A une même température, la conductibilité moléculaire croît avec la dilution, et tend vers la valeur limite 124 pour les sels neutres à 25° C.; 2° la conductibilité augmente quand la température s'élève, d'autant moins rapidement que la température est plus élevée. Par exemple, pour la solution 1/16 normale, le coefficient de température est 0,021 entre 25° et 35° et 0,014 entre 35° et 45°.

Ce coefficient varie d'ailleurs peu avec la dilution, et reste voisin des valeurs indiquées pour les différentes concentrations étudiées.

— Sur la résonnance multiple. Note de M. Decombe.

— Sur l'ampèremètre thermique à mercure, ses applications industrielles : nouvel étalon de force électromotrice. Note de M. Ch. Camichel.

— Comparaison des valeurs des poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote et du carbone déduites de l'analyse chimique. Note de M. D. Berthelot.

Dans cette note, M. D. Berthelot donne des poids atomiques d'un certain nombre de gaz, qu'il a déterminés par la méthode indiquée dans les précédents Comptes-Rendus. Il a trouvé :

H	1,0074	C	12,007
Az.	14,007	O	16,000

avec une erreur maximum de $\pm$ 1/5 000 sur la valeur de ces nombres.

— Isoquinoléine et tétrahydroquinoléine. Note de M. Delépine.

Voici quelques données thermiques :

Isoquinoléine, chaleur de formation.	— 33,5 cal.
Hydroisoquinoléine	+ 13,2 »

Quant à la chaleur de formation des sels (chlorhydrates), il est à remarquer que l'hydroquinoléine se rapproche tout à fait des anilines. L'hydroisoquinoléine montre, au contraire, d'étroites affinités avec les bases fortes, comme la benzylamine.

— Sur la présence de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang normal. Note de M. de Saint-Martin.

Il résulte de cette note que l'oxyde de carbone préexiste bien dans le sang et ne prend pas naissance par l'action de l'acide sur l'une des substances hématiques.

— Sur le spectre et la nature du néodyme. Note de M. Eug. Demarçay.

Toutes les raies de la première portion du spectre jusqu'à 510,9 exclusivement déjà signalées par M. Auer von Welsbach ont été vues par M. Demarçay. Mais, de toutes les raies suivantes, M. Auer n'a mentionné que la raie 428,1. Les raies 476,8, 469,1 ont été omises par lui ; il en est de même de la raie 462,4. M. Auer ne les a-t-il pas vues, et cela par suite de la présence d'un peu de samarium qui les masque ? Quoi qu'il en soit, d'après l'étude du spectre, on peut conclure que, contrairement à l'opinion de certains savants, le néodyme est un corps simple et non un mélange d'éléments.

— Action des oxydants sur quelques corps azotés. Note de M. Œchsner de Coninck.

L'hydroxylamine, ainsi que les hydrazines, sont facilement décomposées par l'hypochlorite de sodium, il en est de même du chlorhydrate de méthylamine et du chlorhydrate d'éthylamine. Pour l'aldéhyde-ammoniaque, il y a d'abord dégagement d'azote, puis de formène et enfin formation d'une collidine. Les éthylène, diéthylène et propylène-diamine dégagent peu d'azote : les trois phénylènediamines dégagent de l'azote ; le dérivé para est très stable, tandis que les ortho et méta dérivés le sont moins. Le carbonate de guanidine est immédiatement décomposé. Les acides cyanhydrique et cyanurique sont très rapidement détruits. Les alcaloïdes donnent des résultats négatifs. L'antipyrine produit une certaine quantité d'azote.

— Combinaison obtenue avec l'azotate de mercure et le triméthylcarbinol. Note de M. Denigès.

Dans un matras on met 20 grammes d'oxyde mercurique, 100 centimètres cubes d'eau, et, en agitant constamment, on verse peu à peu 40 centimètres cubes d'acide azotique pur; puis on verse après dissolution 400 centimètres cubes d'eau, on filtre, s'il y a lieu, puis on ajoute au liquide clair 2 centimètres cubes de triméthylcarbinol et l'on porte à l'ébullition ; il commence vers 60° C. à se produire un trouble jaunâtre qui, à l'ébullition, forme un précipité très abondant. On projette dans 2 à 3 litres d'eau, laisse déposer, lave et dessèche sur l'acide sulfurique. Le corps ainsi obtenu détone par le choc et par élévation de température (vers 80° C.). Chauffé avec HCl il donne lieu à un dégagement de dyméthyléthylène. Par les alcalis à l'ébullition il donne un précipité brun mélangé d'oxydes mercurique et mercureux. La formule de ce corps est :

$$\left.\begin{matrix} AzO^3Hg \\ AzO^3Hg^2 \end{matrix}\right\rangle C^4H^8$$

C'est un azotate mercuroso-mercurique-diméthyléthylénique.

— Sur la physiologie du gentianose ; son dédoublement par les ferments solubles. Note de M. Bourquelot.

Le suc de gentiane lavé à l'alcool à 90° est mis en contact avec du gentianose ; au bout de vingt-quatre heures on observe une réduction de la liqueur de Fehling. Ce lavage à l'alcool a eu pour but d'enlever tous les glucoses réducteurs. Cette action hydrolytique est due à un ferment. Ni l'émulsine ni la diastase ne produisent ce dédoublement, tandis que l'invertine et le liquide d'*Aspergillus* le déterminent. Cependant il est à remarquer que l'hydrolyse du gentianose par l'invertine n'est pas complète, tandis qu'elle est totale quand on ajoute du liquide d'*Aspergillus*. Il en résulte ce fait que le gentianose est en partie dédoublé par l'invertine, comme la saccharose, tandis que l'autre partie n'est hydrolysée que par le ferment de l'*Aspergillus*.

— Recherche de la sciure de bois dans les farines. Note de M. G. A. Le Roy.

On peut reconnaître la présence de la sciure de bois dans les *recoupes* au moyen d'une solution alcoolique de phloroglucine fortement acidifiée par l'acide phosphorique. On obtient, en chauffant légèrement, une coloration rouge intense carminée

— Sur les formes cristallines de l'oligiste du puy de la Tache (Mont Dore). Note de M. Gonnard.

— Sur les microorganismes des vins dits *tournés*. Note de MM. Bordas, Joulin et Raczkowski.

Parmi ces microbes, il en est un qui prend une coloration rosée sur eau de levure glucosée, d'où son nom *Bacillus roseus vini*.

— Effets des attractions solaire et lunaire sur l'atmosphère de l'hémisphère nord à chacune des quatre phases. Note de M. A. Poincaré.

— M. de Ziegler adresse un Mémoire relatif à la répartition des mers et de la terre ferme sur le globe terrestre.

— M. Zenger adresse un Résumé des observations météorologiques du mois de janvier 1898.

— M. Laloux adresse un Mémoire sur un « Moteur rotatif ou turbine à vapeur et à gaz ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 9 mars 1898.

M. Jaquet fait observer qu'il ne remettra pas de rapport sur le brevet de gaufrage de M. Robert Deissler, le comité ayant exprimé son opinion sur cette question (séance du 12 janvier 1898).

M. Albert Scheurer donne lecture d'une étude préliminaire qu'il a entreprise de l'action de la lumière sur les couleurs. La dégradation des couleurs, sous l'impression solaire, peut ne pas être uniquement due à l'intervention d'un groupe unique de radiations ; l'enregistrement de ce groupe de radiations peut, néanmoins, donner un terme de mesure. Depuis nombre d'années, l'auteur se sert d'une méthode d'insolation comparative, basée sur l'emploi d'une couleur type : l'indigo est tout indiqué pour cet usage, car il a l'avantage de se fixer sans mordant sur le coton. Une nuance est *bon teint* à la lumière si sa solidité équivaut à celle du gros bleu indigo cuvé en 4 trempes :

moyen teint, si elle correspond à la solidité du bleu moyen cuvé en 2 trempes ; *petit teint*, à celle du petit bleu cuvé en une trempe ; *faux teint*, toute résistance inférieure à celle du petit bleu.

On fait, de la couleur à essayer, une gamme de trois tons que l'on isole à côté des trois nuances d'indigo ; par comparaison avec la gamme d'indigo, on déduit que tel ou tel ton de la couleur à essayer possède la résistance du bleu cuvé moyen ou clair et correspond au moyen, petit ou faux teint. — Le comité demandera l'impression de cette communication au Bulletin.

M. Albert Scheurer donne connaissance de la suite de l'étude de teintures de matières colorantes sur 19 mordants métalliques, faite en collaboration avec M. Albert Brylinski (séance du 14 avril 1897) ; cette partie du travail concerne la résistance de ces teintures au soleil et se rattache, par la méthode d'exécution et d'évaluation, au travail précédent. Pour chaque couleur, les mordants ont été classés d'après la résistance à la lumière des teintes engendrées : la solidité N° 1 est égale à celle du gros bleu indigo 4 trempes, N° 2 à celle du bleu moyen 2 trempes, N° 3 à celle du bleu clair une trempe. Ce travail, très général, paraîtra au Bulletin.

M. le secrétaire soumet plusieurs travaux de concours aux prix à décerner en 1898 :

Sous la devise *Quand même*, est décrit un procédé de préparation d'un succédané du musc, tendant à concourir au prix N° 63 (Nouveau procédé utile à la fabrication des produits chimiques). — L'examen de ce procédé sera fait par MM. Nœlting, Wild et Stœcklin.

Sous le titre *Blauholz*, un travail est présenté concourant au prix N° 37 (Dosage de l'hématine). Se basant sur le fait que l'alumine précipite entièrement l'hématine, l'auteur a élaboré une méthode de dosage susceptible de donner des résultats très exacts. En résumé : on mélange 40 centimètres cubes de solution d'alun à 20 % avec 40 centimètres cubes de solution de carbonate d'ammoniaque à 20 %, fait bouillir quelques instants, recueille le précipité sur un filtre taré, et pèse l'alumine. D'autre part, on fait une solution de 10 grammes par litre extrait de campêche à titrer, mélange 10 centimètres cubes de cette solution avec 40 centimètres cubes de solution d'alun et de carbonate d'ammoniaque, fait bouillir quelques instants, recueille le précipité sur un filtre taré et pèse. La différence de poids des deux précipités donne de suite la quantité d'hématine contenue dans 0,1 extrait de campêche. Pour éviter les causes d'erreur, qui se produisent en présence de matières tannantes, on agite pendant plusieurs heures la solution d'extrait de campêche avec de la poudre de peau, filtre et opère comme précédemment. L'examen de ce mémoire est renvoyé à MM. Stricker et Züblin.

Une demande de prix, devise *Vert et vieux*, vise les N°s 44 et 47 (Blanchiment de la laine et de la soie). L'auteur présente des échantillons de laine et de soie blanchis d'après son procédé breveté, mais omet de décrire les traitements. — Pour pouvoir procéder à un examen, la copie du brevet est indispensable ; l'intéressé sera prié de l'adresser à la Société.

Concours au pri N° 34. L'auteur, qui présente sous le nom *Gomme des Vosges* un succédané de gomme Sénégal, n'a pas saisi le but de ce prix, qui demande la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme Sénégal et non sa substitution par une gomme épaississante quelconque. — Le produit envoyé n'étant, toutefois, pas dépourvu d'intérêt, M. Cam. Schœn est chargé de l'examiner.

Le prix N° 34 est également visé par une seconde demande, titre $C^{13}H^{20}O^{14}$. — Le produit présenté est extrait du varech des côtes de Norwège. Ces algues contiennent environ 25 % de sel de chaux d'un acide dénommé par l'auteur acide algique, dont le sel de soude jouit de la propriété de donner une solution gommeuse. La préparation de l'acide algique est très simple et ne nécessite pas le concours de la chaleur, cela explique le bas prix de cette substance. On traite les algues séchées par un lavage méthodique avec de l'acide sulfurique à 3 % ; les sels minéraux entrent en solution ; l'acide algique, mis en liberté, est ensuite extrait par une lessive de sel de soude très diluée ; on filtre et acidule ; l'acide algique se précipite, on l'exprime à consistance de pâte ; sa décoloration se fait au moyen de chlorure de chaux. Le sel de soude de cet acide peut être rendu transparent par ébullition avec du sang de bœuf.

M. Albert Scheurer fait remarquer que déjà, en septembre 1885, M. Robert Bourcart a présenté une substance analogue, sous le nom d'alginate de soude (*Soc. ind.*, t. LV, p. 73), Ce produit a été exposé par Standfort à l'Exposition de Londres en 1885, et de Paris en 1889.

Plusieurs membres font observer que l'emploi de l'algine ne présente pas d'intérêt en impression, à cause de sa propriété de précipiter les mordants et les couleurs basiques. Reste la question des apprêts : M. Jaquet se chargera d'examiner, sous ce point de vue, les produits présentés.

Sous la devise *Cedila*, une demande de prix vise l'article 13 (Nouveau mordant). L'auteur signale son brevet sur l'emploi des sels de cérium, didyme et lanthane comme mordants ; ces trois métaux ne peuvent plus être considérés actuellement comme produits rares, attendu que, depuis l'utilisation des sels de thorium, ces corps s'accumulent dans les usines faute de débouchés ; dans le traitement du minerai, on obtient leur mélange à l'état de sulfate cristallisé.

La séparation de ces terres se fait au moyen de précipitations fractionnées de leurs peroxydes, par addition méthodique et simultanée d'ammoniaque et d'eau oxygénée : le cérium se précipite, en premier lieu, à l'état d'oxyde de couleur orangée, puis il se forme un précipité brun d'oxyde

de didyme et, en dernier lieu, se précipite l'oxyde de lanthane, coloré en jaune paille par un reste de didyme. Les sels purs se préparent par dissolution de ces oxydes dans les acides : ce sont des mordants très remarquables : l'auteur en décrit les différents emplois. Les oxydes, précipités sur la fibre, offrent des couleurs très résistantes. — L'examen de ce travail est renvoyé à M. Albert Brylinski.

Deux travaux sont présentés pour concourir au prix N° 39 (*Manuel pour essais de drogues*) : un petit volume avec la devise *Es liegt darin so viel verbogenes Gift und von der Arznei ist's kaum zu unterscheiden*, est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting, Wild et Grandmougin ; et un manuscrit, devise *Time is money* (qui, toutefois, ne semble pas répondre aux exigences de l'énoncé des prix, le sujet étant traité d'une façon trop élémentaire). M. Albert Scheurer se mettra en rapport avec l'auteur pour lui signaler cet inconvénient, et, dans ce but, il prie celui-ci de lui indiquer un nom et une adresse.

Le prix N° 60 (Etude complète de l'actinométrie) est visé par un mémoire portant la devise *Sol lucet omnibus*. Après un court aperçu des propriétés physiques du spectre solaire, de la mesure d'intensité calorifique des rayons solaires, de l'influence de la lumière sur les plantes, et de l'absorption des couleurs, l'auteur passe en revue, à côté d'expériences personnelles, les différentes tentatives d'utilisation des phénomènes chimiques dûs à l'action de la lumière pour arriver à la mesure de son intensité. L'examen de ce travail est renvoyé à la prochaine séance.

M. Nœlting signale au comité l'apparition du supplément au livre de M. Lehne, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe* (Tableau des matières colorantes artificielles). Ce supplément, qui comprendra trois livraisons, contiendra les matières colorantes introduites dans le commerce depuis 1893. La première livraison donne la description et les échantillons, en teinture et en impression, de 50 colorants nouveaux appartenant à la classe des dérivés nitrés, azoxy et azoïques.

M. Nœlting soumet au comité une série de beaux échantillons de produits pharmaceutiques nouveaux, que les Farbenfabriken, anciennement Bayer et Cie, à Elberfeld, ont offert à l'Ecole de chimie.

Le pli N° 946, ouvert sur la demande de son auteur, M. Pluzanski, concerne un article gros bleu de fond, au tannin, réserve sous rouge de paranitraniline. Cette idée n'étant qu'une application particulière d'un procédé sur lequel la Société industrielle a reçu récemment plusieurs communications, le dépôt du pli 946 aux archives est décidé.

Dans une lettre datée du 31 janvier 1898, l'auteur décrit, avec échantillons à l'appui, des articles multicolores : rouge de para, bleu, vert, noir et blanc, et émet l'idée que l'addition d'antimoine au bain de naphtol donne de meilleurs résultats que la marche proposée par M. Romann (séance du 8 décembre 1897).

Après avoir pris connaissance des plis cachetés de MM. Langer et Juste Kœchlin, concernant la réserve au tannin de rouge de paranitraniline (séance du 9 février 1897), M. Romann, bien qu'ayant appliqué la réserve au tannin dans la maison Frères Kœchlin depuis plusieurs années, renonce à la priorité concernant cette fabrication.

Suivant décision prise à la dernière séance, les plis cachetés de MM. Langler et Juste Kœchlin sont insérés au Bulletin.

BLANCHIMENT DU COTON

Origines du blanchiment au sel de soude (1).

Par **Albert Scheurer**.

Le fait le plus considérable qui se soit produit dans l'industrie du blanchiment des tissus de coton est, incontestablement, l'introduction du procédé au sel de soude.

Pour se rendre compte de l'importance de cette innovation, il faut se reporter en 1835 ; c'est la date d'un mémoire d'Edouard Schwartz sur le blanchiment des tissus de coton (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. VIII, p. 252), dans lequel l'auteur décrit le système le plus généralement répandu à cette époque.

Il résulte de l'examen des publications faites à la fin du premier tiers de notre siècle que les procédés en usage ne permettaient pas d'obtenir un dégraissage radical. Les tissus destinés à l'impression et à la teinture offraient, malgré tous les efforts des blanchisseurs, des taches et des accidents qui les rendaient impropres à leur destination.

Cet état des choses s'était aggravé peu à peu avec l'augmentation croissante de la production et les conditions mouvelles imposées par l'organisation du travail en grand.

La situation était alarmante, elle préoccupait sans relâche l'esprit des indienneurs, inquiets de voir leurs efforts sans résultats, quand le *Blanchiment au sel de soude* vint, en 1837, les tirer d'embarras.

A cette date, l'industrie du blanchiment se trouva subitement en possession d'un procédé irréprochable qui permettait le dégraissage intégral des tissus de coton et les mettait, *ipso facto*, à l'abri des taches de graisse.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

Pour mettre en évidence la valeur du progrès accompli, nous placerons, en regard, le procédé le plus généralement répandu en 1835, décrit par Ed. Schwartz, et le procédé créé en 1837 à Mulhouse :

1835	1837
1. Dégommage à l'eau.	1. Lessive de chaux.
2. Lessive de chaux.	2. Acidage en acide chlorhydrique.
3 et 4. Deux lessives de *soude caustique*.	3 et 4. Deux lessives en *sel de soude*.
5. Exposition à l'air ou chlorage, puis acidage en acide sulfurique.	5. Acidage (bientôt supprimé).
6. Une lessive de *soude caustique*.	6. Chlore faible.
7. Exposition à l'air ou chlorage.	7. Acidage en acide chlorhydrique.
8. Une lessive de *soude caustique*.	
9. Chlorage et acidage en acide sulfurique.	
10. Eau chaude ou lavage.	

La méthode de 1837 n'a pas varié dans ses traits essentiels, elle est encore appliquée dans tous les établissements qui pratiquent le blanchiment au sel de soude. L'adjonction de la colophane et celle des appareils sous pression ont permis de réduire à une le nombre des lessives, et de réaliser des économies de temps ; elles n'ont pas touché à la succession des opérations.

Les caractères du procédé de 1837 sont multiples et portent sur quatre points essentiels :

1° Introduction de l'acide chlorhydrique. — 2° Acidage après la lessive de chaux. — 3° Substitution du sel de soude à la soude caustique. — 4° Suppression des chlorages entre les lessives.

Nous sommes en présence d'un changement radical, d'une vraie révolution dont nous allons étudier un à un les éléments.

Introduction de l'acide chlorhydrique. — Gréau aîné propose, en 1834 (*Société d'Agriculture, sciences, arts et belles-lettres du département de l'Aube*, p. 52) de remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, dans le blanchiment du tissu de lin, pour supprimer les affaiblissements que produit le séchage sur les pièces mal lavées.

Acidage après la lessive de chaux. — Le principe de l'acidage après la lessive de chaux est posé pour la première fois par Auguste Scheurer-Rott dans son rapport sur le mémoire d'Ed. Schwartz, le 27 mai 1835 et dont voici la conclusion :

« Il vaut mieux ne pas donner de lessive de chaux, comme première opération, à moins de la faire suivre d'un acidage. »

(Il s'agissait du blanchiment à la soude caustique).

Substitution du sel de soude à la soude caustique. — C'est en Amérique que le blanchiment *au sel de soude* (c'était primitivement du carbonate de potasse) semble avoir pris naissance. Dans sa première forme, ce système avait, comme caractéristique, une lessive de chaux immédiatement suivie d'une lessive de carbonate de potasse.

Voici le procédé que Dana décrit dans une lettre adressée à la Société Industrielle de Mulhouse en 1837.

1° Grillage à la plaque ; — 2° Trempage à l'eau tiède 24 à 36 heures ; — 3° Ebullition de 12 heures en chaux caustique ; — 4° Lessive de carbonate de potasse 20 heures ; — 5° Chlorure de chaux 1/2° B., égoutter et acider en acide sulfurique à 2 1/2° B. 6 heures ; — 6° Lessive de carbonate de potasse 15 heures ; — 7° Passage en acide comme ci-dessus n° 5 ; — 8° Lessive en carbonate de potasse 15 heures ; — 9° Passage en chlore et acide comme n° 65 ; — 10° Lessive en carbonate de potasse 10 heures ; — 11° Passage en chlorure de chaux à 2 1/2° B., laver et acider en acide sulfurique à 3° B. ;

Soit au total :

4 lessives de carbonate de potasse; — 2 chlorure de chaux faible; — 1 chlorure de chaux fort; — 3 acidages.

Dans sa lettre, Dana conteste les conclusions d'Aug. Scheurer-Rott (rapport sur le mémoire d'Ed. Schwartz) : il n'admet pas que la lessive de chaux soit inefficace contre les taches de graisse, et que son action devienne nuisible quand elle n'est pas suivie d'un acidage. Au contraire, il trouve que la lessive de chaux est *l'agent le plus sûr contre les taches de graisse*.

Renvoyée à l'examen d'Aug. Scheurer-Rott, la lettre de Dana donne lieu à un rapport qui est une des pièces principales de l'histoire du blanchiment et dont voici les conclusions :

Le fait nouveau auquel sont dûs les bons résultats du procédé américain n'a pas été observé par Dana ;

Ce fait consiste dans l'emploi du carbonate de potasse substitué à la soude caustique ;

L'action des carbonates alcalins diffère de celle des alcalis caustiques ;

Le carbonate de potasse donné après une lessive de chaux enlève les taches de graisse qui résistent à la soude caustique ;

Le carbonate alcalin réagit sur le savon de chaux en produisant du savon de soude ou de potasse et du carbonate de chaux qui reste fixé sur le tissu et qu'un acidage ultérieur enlève avec dégagement visible d'acide carbonique ;

Le bouillissage en chaux est la base du blanchiment au sel de soude.

Suppression du chlorage entre les lessives. — Conclusion du mémoire d'Ed. Schwartz (1835) :

« Ne pas donner de lessive de chlorure de chaux avant que les tissus soit complètement dégraissés ».

Conclusion d'Aug. Scheurer-Rott tirée de son rapport sur le mémoire d'Ed. Schwartz :

« Rejeter le chlore entre les lessives et ne le faire agir qu'en opération finale. »

En résumé :

L'introduction de l'acide chlorhydrique dans l'industrie du blanchiment du lin, pour éviter les affaiblissements, est dû à Gréau aîné.

L'emploi de l'acide chlorhydrique dans le blanchiment du coton pour éliminer les sels de chaux sous une forme soluble a été inauguré par Aug. Scheurer-Rott.

L'acidage après la lessive de chaux est dû à Aug. Scheurer-Rott.

La théorie du blanchiment au sel de soude est l'œuvre d'Aug. Scheurer-Rott, ainsi que la méthode

de 1837 qui en dérive ; nous avons placé ce procédé en regard de la manière ancienne, au début de cette note, pour mettre en relief l'importance de cette révolution.

Pour appuyer mes conclusions et ne laisser planer aucun doute sur l'importance acquise, dès son apparition, par la nouvelle méthode de blanchiment, je me bornerai à rappeler l'existence, dans le tome XIII, p. 173, de nos Bulletins, d'un document très probant et intitulé :

« Rapport fait par le comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse pour constater la supériorité du procédé de blanchiment indiqué dans les pages 280 et suivantes du 10ᵉ volume des Bulletins de la Société industrielle, lu à l'assemblée générale du 18 décembre 1839, par M. Ed. Schwartz ;

Note. — J'ai dit que l'introduction du procédé au sel de soude est le fait le plus considérable qui se soit produit dans l'industrie du blanchiment, parce qu'avant son apparition, on ne savait pas blanchir, et qu'il marque la date précise de la première intervention de la Science dans la nature et la succession des opérations.

Blanchiment des tissus de coton en 4 heures, à la température de 140°, sans circulation.

Par MM. **Albert Scheurer et Albert Brylinski.**

On sait la part importante que prend la circulation de la lessive dans le blanchiment des fibres textiles. Cette action mécanique a pour but d'émulsionner les corps gras et de les amener à un état de division extrême pour en faciliter la saponification.

La circulation se fait, en général, par simple filtration de la lessive à travers la masse du tissu. C'est le cas de tous les systèmes où la lessive, soutirée au fur et à mesure par en bas, est ramenée dans la cuve par en haut, de façon à maintenir constamment une couche de liquide au-dessus des pièces.

Dans certains systèmes, on a cherché, non sans quelque succès, à activer la circulation en imprimant aux lessives un mouvement alternatif de va-et-vient. La couche considérable de cellulose que la lessive doit traverser est le grand obstacle à vaincre ; elle atteint jusqu'à 2 mètres d'épaisseur, suivant la hauteur des cuves, et constitue un véritable bouchon. La lessive chemine principalement le long des parois de la cuve, se frayant un chemin plus facile dans les espaces nuisibles dont il est impossible d'éviter la formation pendant l'encuvage des pièces. C'est en ces points que l'action de la circulation se fait sentir le plus vigoureusement, et, malgré l'impulsion mécanique, l'intérieur de la masse se soustrait généralement à son influence. C'est la cause qui condamne le blanchisseur, même quand il emploie la circulation activée, à prolonger la durée des lessives au delà du temps théoriquement nécessaire au blanchiment du coton.

Notre étude a été entreprise dans le but de délimiter, d'un peu plus près qu'on ne l'a fait jusqu'ici, l'efficacité de la circulation.

Les essais se faisant en petit, nous n'étions pas en possession d'un moyen pratique permettant d'établir la circulation telle qu'elle existe dans les grands appareils; nous avons choisi, comme point de départ de nos études, une expérience faite par l'un de nous en 1884, dans des conditions de circulation médiocre, et d'où il résulte *qu'à la température de 140° et avec une lessive de soude caustique renfermant 30 grammes de soude à 38°B. par litre, on dégraisse et blanchit un échantillon de calicot en 4 heures.*

Cette opération a été exécutée dans un tube de verre mince placé dans un autoclave, au bain-marie. L'échantillon avait été comprimé avec ménagement, de manière à éviter les tassements : il était presque libre.

Dans les essais suivants, les échantillons de calicot, mesurant 20 centimètres sur 40 et munis de taches de suif, sont, après acidage en acide sulfurique (10 grammes par litre à 60°, 1 heure) et lavage introduits dans 1 litre de lessive, on les y manœuvre pendant 2 minutes, les plie en quatre et les enroule serrés sur eux-mêmes, puis on les introduit dans une chemise de calicot blanc. On les place, ensuite, dans des tubes de fer que l'on remplit de lessive et que l'on ferme hermétiquement.

La durée et la température ont été fixées uniformément, pour tous les essais, à 4 heures et 140° centigrades.

SOUDE CAUSTIQUE SEULE

1ʳᵉ *Expérience.* — Une série faite avec 15 grammes, 30 grammes, 60 grammes de soude, à 38° B. par litre d'eau, a donné une gamme ascendante très nette dans ses résultats, quant à la qualité du blanc. La solution à 60 grammes de soude donne un blanc acceptable.

Quant au dégraissage, il est uniformément atteint dans tous les termes de la série.

2ᵉ *Expérience.* — Addition de colophane à la lessive. — Essai d'un mélange de soude caustique et de sel de soude Solvay avec et sans colophane.

N° 1 30 grammes soude caustique à 38° B + Eau pour faire 1 litre

N° 2 { 30 » » » » } + » » »
{ 2 1/2 » colophane.

N° 3 23 grammes soude caustique » 38° B
4 » sel de soude Solvay (équivalant à 7 gr. soude caustique à 38°
+ Eau pour faire 1 litre.

N° 4 { 23 grammes soude caustique à 38° B.
{ 4 » sel de soude Solvay.
{ 2 1/2 » colophane.

Résultats. — C'est le mélange de soude caustique avec le sel de soude et colophane (n° 4) qui donne le meilleur résultat. Ensuite vient le mélange soude caustique + colophane (n° 2), puis la soude caustique seule (n° 1), enfin la soude caustique additionnée de sel de soude (n° 3).

Conclusion. — En présence de colophane, le remplacement de 7 grammes de soude par 4 grammes de sel de Solvay produirait une amélioration. Ce fait est à vérifier : la 3ᵉ expérience a été instituée dans ce but.

L'action de la colophane est considérable.

5e *Expérience.* — Série de lessives en remplaçant des proportions croissantes de soude caustique par leur équivalent de sel de soude en présence de colophane.

No 1	30 grammes soude caustique à 38°	2 1/2 » colophane	+ Eau pour faire 1 litre
No 2	23 grammes soude caustique à 38°; 4 » sel de soude Solvay; 2,5 » colophane.		+ Eau pour faire 1 litre.
No 3	16 » soude caustique à 38°; 8 » sel de soude Solvay; 2,5 » colophane.		+ Eau pour faire 1 litre.
No 4	9 » soude caustique à 38°; 12 » sel de soude Solvay; 2,5 » colophane.		+ Eau pour faire 1 litre.

Résultats. — Cet essai ne confirme pas le précédent. Le n° 1 (lessive de soude caustique + colophane) est le seul sur lequel les taches de suif sont débouillies.

La qualité du blanc suit une marche régulière : le n° 1 offre le meilleur blanc ; le n° 4 (9 grammes soude + 12 grammes sel de Solvay + 2,5 colophane) est le plus mauvais. Les termes intermédiaires se classent entre les nos 1 et 4 d'une façon normale et le blanc obtenu est en raison directe de la quantité de soude caustique employée.

Conclusions. — Bien que ce système de blanchiment sans circulation soit susceptible d'irrégularités, malgré les précautions prises, on peut conclure spécialement de la 3me expérience, en raison du résultat parfaitement sérié des échantillons que : *à la température de 140°, sans circulation, on peut blanchir et degraisser le coton avec une lessive composée de* :

30 grammes soude caustique à 38°
2,5 » colophane. + Eau pour faire 1 litre.

tandis que *sans colophane*, on obtient à peu près le même résultat lorsque le tissu, au lieu d'être tassé sur lui-même, se trouve librement exposé à l'action de la lessive.

Dérivés obtenus par l'action du sulfure de carbone sur la diméthylaniline.

Par **M. J. Weinmann** (1).

Le sulfure de carbone, seul, ne réagit pas sur la diméthylaniline même à température élevée ; mais en présence de sels métalliques, servant d'agents condenseurs, ces deux corps entrent très facilement en combinaison. Avec le chlorure de zinc, la réaction commence après quelque temps d'ébullition au réfrigérant à reflux ; elle est, toutefois, très lente et incomplète, mais devient quantitative en vase clos, même au-dessous de 100°. Il se forme successivement, selon la température et la durée de l'opération, de l'acide diméthylaminothiobenzoïque, de la tétraméthyldiaminodiphénylthiocétone, de l'hexaméthylparaleucaniline et de la tétraméthylthioaniline. Une observation convenable de ces deux facteurs permet d'obtenir l'un ou l'autre de ces corps comme produit principal.

I. — Acide diméthylaminothiobenzoïque. — On chauffe un mélange de 4 kil. sulfure de carbone, 30 à 40 kil. diméthylaniline et 20 kil. chlorure de zinc pendant 70 à 100 heures, en agitant la masse à une température de 60 à 70°. Le produit de réaction, de couleur brun rouge, est lavé plusieurs fois avec de l'eau acidulée d'acide acétique pour enlever le chlorure de zinc ; l'acide diméthylaminothiobenzoïque, qui se trouve dans la diméthylaniline séparée de la solution aqueuse, est dissous dans de la soude caustique par une agitation répétée : on sépare la diméthylaniline de la solution alcaline et précipite l'acide par addition d'acide chlorhydrique ou acétique.

II. — Tétraméthyldiaminodiphénylthiocétone. — Le mélange décrit plus haut est chauffé avec bonne agitation environ 100 à 120 heures à la température de 80° C. On enlève le chlorure de zinc et, si nécessaire, l'acide diméthylaminothiobenzoïque non transformé, comme il a été indiqué précédemment, et sépare par filtration le sulfure de zinc formé de la diméthylaniline, qui tient en dissolution la tétraméthyldiaminodiphénylthiocétone. En chassant la diméthylaniline à la vapeur d'eau, la tiocéthone reste sous forme d'une poudre cristalline d'un brun rouge ; elle contient souvent un peu d'hexaméthylparaleucaniline, que l'on sépare au moyen d'acide chlorhydrique très faible de la thiocétone. Celle-ci est dissoute dans du sulfure de carbone chaud qui l'abandonne par refroidissement sous forme de gros cristaux lancéolés à reflets d'iode.

On l'utilise pour la préparation de l'auramine car, chauffée sous pression avec de l'ammoniaque alcoolique, elle se transforme quantitativement en sulfure d'ammonium et en base colorante ; l'ammoniaque aqueuse, additionnée d'alcool, agit différemment : à 140°, la thiocétone se transforme, dans ces conditions, nettement en cétone ordinaire $CO\left[C^6H^4Az(CH^3)^2\right]$.

III. — Hexaméthylparaleucaniline. — En maintenant, dans les conditions d'opérations indiquées pour le dérivé précédent, une température constante de 100°, il se forme principalement de l'hexaméthylparaleucaniline ; le traitement ultérieur du produit de réaction reste le même ; après distillation de la diméthylaniline à la vapeur d'eau, on sépare l'hexaméthylparaleucaniline par une extraction à l'acide chlorhydrique du résidu, qui pourrait encore contenir de la thiocétone.

IV. — Tétraméthylthioaniline. — On chauffe plusieurs heures le mélange mentionné sous I à une température de 130 à 140° ; dans ces conditions, la réaction semble s'écarter complètement de sa marche normale et se poursuit d'une manière analogue à celle du chloroforme, du tétrachlorure de carbone sur la diméthylaniline.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* (Janvier, février, mars).

Le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, chauffés avec la diméthylaniline, abandonnent une partie de leur chlore à la diméthylaniline ; il se forme, par substitution, de la chlordiméthylaniline et du chlorure de méthylène, qui se condense avec l'excédent de diméthylaniline en donnant lieu à une production de tétraméthyldiaminodiphénylméthane.

$$CHCl^3 + C^6H^5Az(CH^3)^2 = CH^2Cl^2 + C^6H^4ClAz(CH^3)^2$$
$$CCl^4 + 2C^6H^5Az(CH^3)^2 = CH^2Cl^2 + 2C^6H^4ClAz(CH^3)^2$$
$$CH^2Cl^2 + 2C^6H^5Az(CH^3)^2 = 2HCl + CH^2[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$$

L'action du sulfure de carbone à 130°-140° sur la diméthylaniline en présence du chlorure de zinc se rattache à ces faits. Il semble, en premier lieu, qu'un échange d'un atome de soufre du sulfure de carbone avec de l'hydrogène de la diméthylaniline donne lieu à de la thiodiméthylaniline (tétraméthylthioaniline) et de l'aldéhyde thioformique qui, se condensant à l'état naissant normalement avec la diméthylaniline, engendre du tétraméthyldiaminodiphénylméthane et de l'hydrogène sulfuré d'après les équations :

$$CS^2 + 2C^6H^5Az(CH^3)^2 = CH^2S + S\begin{cases} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{cases}$$
$$CH^2S + 2C^6H^5Az(CH^3)^2 = H^2S + CH^2[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$$

La thiodiméthylaniline n'a pas encore été décrite jusqu'à présent. Pour l'obtenir, on traite le produit de réaction avec un excès de soude caustique, sépare par filtration le sulfure de zinc, distille la diméthylaniline à la vapeur d'eau et cristallise systématiquement le résidu dans l'alcool. On peut aussi séparer aisément le produit soufré de la base diméthylénique au moyen de leurs sels chlorhydriques, le chlorhydrate de la base soufrée étant peu soluble dans l'acide chlorhydrique fort ou très peu dilué. L'alcool abandonne la thiodiméthylaniline sous forme de beaux prismes à couleur jaune citron : point de fusion 178° (non corrigé). Le chlorhydrate cristallisé de l'acide chlorhydrique faiblement dilué, en jolies paillettes blanches, qui se colorent lentement à l'air en jaune ; l'eau décompose le sel immédiatement. L'analyse a démontré que la nouvelle thiobase est isomère avec la tétraméthylthioaniline de Tursini P. F. 125, qui paraît être le dérivé *Ortho* ; la nouvelle base serait, dans ce cas, le dérivé *Para*, en admettant pour la thiobase fondamentale du bleu méthylène la position du soufre au groupe diméthylamino en *Méta*.

Note sur quelques corps pouvant remplacer le β-naphtol dans la production des couleurs azoïques.

Par **M. Jules Brandt** (1).

Le β-naphtol est le seul phénol employé dans la production des couleurs azoïques insolubles sur la fibre.

On a, il est vrai, proposé divers produits pour le remplacer. Mais ces corps, tels que l'acide oxynaphtoïque, point de fusion à 216° (*Fischesser et Pokorny*), le napthol D (*Meister Lucius*), les amidophénols (*Cassella*), etc., ne peuvent servir que dans quelques cas particuliers et ne peuvent guère acquérir l'importance que possède le β-naphtol.

Le but de ces recherches était d'essayer l'action des dérivés diazoïques sur des corps possédant une constitution analogue au β-naphtol et laissant, par conséquent, prévoir un résultat favorable.

Si ces résultats n'ont pas rendu tout ce qu'on pouvait espérer, du moins quant à l'application pratique, ils m'ont cependant semblé être assez intéressants pour être soumis au comité de chimie.

Il fallait, avant tout, choisir des phénols dans lesquels la position para vis-à-vis de l'hydroxyle était occupée, pour que le groupe azo soit forcé de se placer en ortho, puisque ce ne sont que les dérivés orthooxyazoïques qui possèdent une solidité suffisante au savon.

Ainsi, l'α-naphtol ne donne, copulé avec l'α-naphtylamine diazotée, qu'un puce sans solidité. Cependant, de petites quantités d'α-naphtol ajoutées au β-naphtol foncent considérablement la nuance, sans rien lui faire perdre de sa solidité primitive.

En se basant sur ces propriétés, on peut faire un article conversion puce foncé sur grenat rouge, fort réussi.

On plaque, comme d'habitude, le tissu en β-naphtolate de soude et sèche. Puis on imprime par-dessus une bande, un ramage, ou un dessin quelconque en α-naphtolate de soude épaissi à la gomme adragante, puis on recouvre d'un fond à l'α-naphtylamine diazotée, lave et savonne à 50° centigrades.

On obtient ainsi un fond grenat avec blanc réservé par la gravure et conversion puce partout où l'on a imprimé de l'α-naphtol.

Pour bien réussir cette fabrication, il faut se garder de tout excès d'α-naphtol, qui donnerait des couleurs râpées et inégales. En général, il faut en prendre fort peu relativement à la concentration du bain de β-naphtol. En employant 30 grammes par litre de ce dernier, on prendra, pour la couleur conversion à l'α-naphtol, 4 grammes par litre pour des dessins très forts, 8 grammes par litre pour des dessins plus fins.

Cette fabrication ne peut s'exécuter qu'avec l'α-naphtylamine. Les nuances obtenues avec d'autres bases ne tranchent pas suffisamment.

Parmi les autres phénols essayés, je veux d'abord mentionner la dioxynaphtaline 2-7 de Ebert et Merz, qui a la formule de constitution suivante :

OH ⬡⬡ OH

Ce produit est facilement soluble dans l'eau, mais ne se copule avec les diazos qu'en solution alcaline.

Malheureusement, la solution alcaline brunit fort rapidement à l'air, de sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir un plaquage égal.

Pour remédier à cet inconvénient, j'ajoutai au bain de plaquage du glucose

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars, 1898.

à raison de 50 grammes par litre. De cette façon, je parvins à empêcher l'oxydation de la solution alcaline de dioxynaphtaline et à obtenir un plaquage net et régulier.

Le bain de plaquage fut composé comme suit :

60 grammes dioxynaphtaline 2-7, — 85 grammes soude caustique 40°, — 100 grammes glucose, — 100 grammes huile pour rouge turc, — 20 grammes aluminate de soude, — 2 litres eau.

Il faut sécher avec précaution et à aussi basse température que possible. Puis on imprime les solutions diazoïques épaissies telles qu'on les emploie habituellement, lave et savonne à 50°

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

α — naphtylamine	=	cachou vif,
paranitraniline	=	cachou un peu plus clair,
benzidine	=	bistre,
dianisidine cuivrée	=	violet bleu,
paratolnidine cuivrée	=	cachou clair,
orthonitraniline	=	cachou.

Toutes ces couleurs sont aussi solides au savon que les couleurs dérivées du β–naphtol.

Ceci semblerait prouver qu'il y a formation d'un dérivé disazoïque de formule :

R — Az = Az — — Az = Az — R

OH OH

Cette réaction serait fort curieuse, car on n'est arrivé, jusqu'à présent, qu'à introduire un radical dans la dioxynaphtaline 2–7.

Par exemple, par action de l'acide nitreux sur ce corps, il ne se forme qu'un dérivé mononitrosé, qui est connu sous le nom de dioxine et paraît être employé pour la teinture de la laine.

Un autre phénol, qui nous parut intéressant à essayer, est la paraoxyquinoléïne de formule suivante :

OH

Az

Comme on le voit, ce corps ne diffère du β-naphtol que par l'azote quinoléïque, qui remplace un groupe méthényle dans l'un des noyaux.

La solution alcaline de paroxyquinoléïne est parfaitement stable à l'air, et le bain se conserve comme le bain de β-naphtolate alcalin.

Le bain de plaquage contient 30 grammes de paraoxyquinoléïne,30 grammes de soude caustique à 40°B.,50 grammes huile pour rouge turc et 10 grammes aluminate de soude par litre.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-joint :

α — naphtylamine	=	rouge terne,
paranitraniline	=	orangé vif,
orthonitraniline	=	orangé plus jaune,
benzidine	=	grenat brun,
paratolnidine cuivrée	=	cachou clair,
dianisidine cuivrée	=	violet bleu.

On peut imprimer les solutions diazoïques acides sans addition d'acétate de soude : les couleurs deviennent plutôt un peu plus foncées.Ceci tient probablement à l'influence du groupe quinoléïque, qui a des réactions légèrement basiques.

Les résultats les plus intéressants furent obtenus avec le paracrésylol de formule :

OH

CH^3

Comme la position para vis–à–vis de l'hydroxyle est occupée par un groupe méthyle, la copulation avec les diazos se fait en ortho, et on obtient des couleurs orthooxyazoïques suffisamment solides au savon.

Les résultats sont consignés ci–dessous :

α — naphtylamine	=	jaune tirant sur le brun,
paramitraniline	=	mode jaune,
paranidobenzaldéhyde	=	mode clair,
la même cuivrée	=	mode plus foncé,
dianisidine cuivrée	=	violet gris,
fuchsine	=	mode,
benzidine	=	jaune brun très vif.

Le bain de plaquage était composé comme suit :

60 grammes paracrésylol, — 70 grammes soude caustique, 40° B., — 2 litres eau.

Comme le montre le tableau qui précède, les nuances dérivées du paracrésylol diffèrent très sensiblement de celles obtenues au moyen du β-naphtol, et on peut, par combinaisons de ces deux phénols, obtenir des effets de conversion très réussis.

Le tissu est plaqué en paracrésylol alcalin. Puis on imprime par dessus un pékin avec la couleur suivante :

30 grammes β-naphtol, — 30 grammes soude caustique, 40° B., — 1/2 litre eau, — 1/2 litre adragante à 120 grammes par litre.

Ensuite, on imprime par dessus un dessin à deux couleurs qui se compose d'un fond en α-naphtylamine diazotée et d'une rentrure en noir (noir réduit). On passe trois minutes en vapeur, lave et savonne à 50° centigrades.

En imprimant de la dioxynaphtaline alcaline au lieu de β–naphtol, on obtient une conversion cachou foncé sur jaune brun.

Le bain de paracrésylol est additionné de 200 grammes de glucose par litre. On imprime le même

pékin qu'auparavant, puis, par dessus, un dessin quelconque en α-naphtylamine diazotée additionnée de 200 grammes par litre de soufre précipité. Enfin, on recouvre le tout d'un soubassement en indigo à la soude caustique. On passe en vapeur, met une nuit à l'étendage, lave et savonne à 50° C.

On prépare comme avant, mais imprime un fond en puce à la benzidine et une rentrure en indigo.

On obtient, d'après cette méthode, des effets fort curieux. Malheureusement, les couleurs dérivées du paracrésylol, tout en étant solides au savon et même au frottement, ont le défaut de colorer fortement en jaune les papiers d'emballage et les cartes d'échantillons, ce qui suffira pour en restreindre considérablement l'emploi. A part ce défaut, le paracrésylol possède encore une fort mauvaise odeur, dont il est assez difficile d'entièrement débarrasser le tissu après l'impression.

Ce sont les couleurs dérivées de la fuchsine et de la benzidine qui colorent le moins le papier d'emballage et qui, en général, paraissent le moins être sujettes à la sublimation. Il n'est donc pas impossible que, surtout les dérivés de la benzidine et du paracrésylol, acquièrent encore une certaine importance, vu leur vivacité et la nouveauté des effets que l'on peut obtenir par leur application.

Rouge paranitraniline et blanc, enlevé par vaporisage sur bleu cuvé.

Note de **MM. L. Bloch et Ed. Zeidler** (1).

La résistance connue du rouge paranitraniline au rongeant d'oxydation, chlorate et prussiate, nous a suggéré un point de départ pour l'article dont il s'agit.

En étudiant cette idée, nous avons trouvé avantageux d'incorporer une partie de l'un des éléments d'oxydation, le chlorate, dans la préparation naphtolique du tissu, partie aussi grande que possible, l'autre partie étant ajoutée à la couleur d'impression.

On opère comme suit :

1° *Sur indigo clair.* — L'indigo clair est foulardé à la hot-flue dans la préparation ci-après :

à 40°C	1700 gr. β-naphtol R 1700 » soude à 40°Bé 40 litres eau 5 litres huile pour rouge.
à 40°C	10 kil. chlorate de soude 40 litres eau.
mélanger et ajouter	2 litres ammoniaque 2 kil. acétate de soude.
et mettre à	100 litres.

Imprimer le blanc et le rouge rongeants, passer deux ou trois fois en Mather et Platt en tenant la vapeur aussi sèche que possible, puis passer au large une minute en soude caustique à 1 % 60° C. — ce passage achève la réaction — laver, savonner à 40 — 50° C. vingt minutes en boyaux, laver et chlorer s'il le faut.

Blanc

640 gr.	épaississant (amidon et adragante.
150 »	chlorate de soude.
80 »	prussiate jaune de soude.
130 »	acide tartrique.
1000 gr.	

Rouge

4 1/4 lit.	solution diazoïque.
4330 gr.	épaississant (amidon et adragante).
1000 »	chlorate de soude.
260 »	prussiate rouge de potasse.
210 »	acide tartrique.
10 kil.	

SOLUTION DIAZOÏQUE

1 320 grammes rouge azophor PN (Meister, Lucius).
3 1/2 litres eau. Empâter, reposer quelques heures,
puis peu à peu 600 centimètres cubes soude caustique à 22° B.
4 1/4 litres.

Il nous reste à ajouter quelques considérations quant aux proportions indiquées. Nous ne prenons que 16 grammes de β-naphtol par litre de préparation, et il est évident que, pour avoir un rouge très corsé et très nourri, il faudrait augmenter cette dose; mais le β-naphtol diminue la force oxydante du rongeant chlorate prussiate. D'une part, en prenant le β-naphtol plus concentré, on n'obtiendrait plus un blanc suffisant, de l'autre, on dépasserait la limite de résistance du rouge, car on serait forcé d'augmenter aussi la puissance oxydante dans le diazo. La quantité variant de 15 à 20 grammes de β-naphtol par litre de préparation nous paraît la plus favorable.

Le chlorate, ajouté au β-naphtolate, s'est montré très utile quant à la réaction oxydante. Le blanc devient de plus en plus pur à mesure que l'on augmente la quantité de chlorate dans la préparation, et le meilleur résultat s'obtiendrait si l'on pouvait y introduire tout le chlorate nécessaire. Nous avons dû borner la proportion à 100 grammes de chlorate par litre de préparation, et avec cette quantité, cette dernière se conserve, l'huile reste en solution, et le reste du chlorate nécessaire est amené par la couleur d'impression.

La quantité normale de

150 grammes de chlorate de soude; 80 grammes prussiate jaune de soude; 130 grammes acide tartrique;

par litre de rongeant blanc, s'est montrée suffisante pour les gravures usuelles, et, pour les dessins très fins, il suffira d'augmenter la quantité de chlorate de 150 grammes jusqu'à 300 grammes par litre.

(1) *Bulletin Société Industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

La quantité de :

26 grammes de prussiate rouge de potasse, et 21 grammes acide tartrique,

par litre de rongeant rouge s'est également montrée suffisante pour les dessins habituels, et pour les gravures très fines, on peut monter à

31 grammes de prussiate rouge de potasse, et 25 grammes acide tartrique,

par litre, sans altérer sensiblement la vivacité et l'intensité du rouge.

On remarquera que l'acétate de soude, qui existe d'ordinaire dans les formules des couleurs d'impression diazo, manque dans notre recette rouge.

La raison en est que la solution acétique du diazo en présence des oxydants ne se conserve pas.

Nous avons mis, en conséquence, l'acétate de soude dans la préparation, de sorte que l'on sauvegarde les avantages que ce produit comporte, et le rouge sans acétate (dans lequel on a sans doute affaire à une solution tartrique et ferricyanhydrique du diazo) se conserve aussi bien en présence du chlorate, et, selon nos observations, plutôt mieux que le rouge habituel.

2° *Sur indigo foncé.* — La méthode et le mode d'opérer sont identiquement les mêmes, les proportions des recettes seules varient en ce sens qu'on a à renforcer les doses.

PRÉPARATION

à 40° C. { 2 kilogrammes soude caustique 40° Bé.
2 kilogrammes β-naphtol R
30 litres eau. }

à 40° C. { 16 kilogrammes chlorate de soude.
40 litres eau. }

5 litres eau.
5 litres ammoniaque.
3 litres huile pour rouge.
2 kilogrammes acétate de soude.

mettre à 100 litres.

(Il faut éviter les chassis de cuivre).

Pour éviter la séparation de l'huile, par suite de la plus forte proportion de chlorate, nous avons dû augmenter la quantité d'ammoniaque, comme on le voit.

Blanc

425 gr. épaississant (amidon et adragante).
250 gr chlorate de soude.
125 gr. prussiate jaune de soude.
200 gr. acide tartrique.

1000 grammes.

Rouge

4 1/4 litres solution diazoïque.
4 Kil. 240 épaississant.
1 kilogramme chlorate de soude.
0 gr. 310 prussiate rouge de K.
0 gr. 250 acide tartrique.

10 kilos.

Pour le rouge, nous adoptons ici les quantités renforcées de prussiate et d'acide tartrique qu'il est possible de prendre sans que la couleur se trouve altérée.

Il est à remarquer que ce procédé permet d'autres combinaisons, comme, par exemple, celles que nous allons citer :

a) *Rongeant blanc sur indigo foncé réservant le rouge diazo rongeant.* — Le blanc se trouve, en raison de son acidité, réserver tout naturellement le rouge ; mais, pour compléter cette action, il est utile d'augmenter la quantité d'acide tartrique de 200 à 250 grammes par litre de blanc. Cet enlevage, ainsi renforcé, réserve parfaitement le rouge et permet d'imprimer ainsi d'autres effets que ceux obtenus par l'impression au rapport de blanc et rouge.

b) *Rouge et blanc rongeants sur indigo clair réservant une surimpression bleue.* — La préparation, le blanc et le rouge, sont ceux employés pour l'article décrit sur bleu indigo foncé. Le bleu surimprimé est du bleu dianisidine coupé selon le besoin, et qui se détruit par les rongeants d'oxydation.

Avoir soin d'ajouter 20 grammes d'oxalate d'ammoniaque par litre de couleur rouge, pour préserver ce dernier de l'action malfaisante du cuivre contenu dans le bleu.

On peut évidemment prendre, au lieu de bleu dianisidine, du bleu d'alizarine, par exemple, qui se fixe d'un côté et se ronge de l'autre, au passage Mather et Platt.

Rouge para enlevé par vaporisage sur bleu cuvé.

Par **M. E. Brandenberger** (1).

Nouveau procédé permettant de préparer un bleu alizarine rongé, en rouge paranitraniline, d'après le procédé suivant.

Le tissu teint ou foulardé en bleu alizarine est préparé en naphtolate de soude :

30 gr. β-naphtol. 31 gr. soude caustique 36° Bé. 50 gr. huile pour rouge 50 pour 100 1 litre d'eau.

puis surimprimé avec la couleur suivante :

9,000	kilogrammes	couleur mère.
0,600	—	prussiate rouge.
2,000	—	gomme arabique pulvérisée.
2,200	—	chlorate de soude.
3,000	litres	solution de paranitradiazobenzène.
0,500	kilogramme	acétate de soude.
0,130	—	acide tartrique pulvérisé.

(1) *Bulletin Société Industrielle de Mulhouse*, janvier, février, mars 1898.

Couleur mère		*Solution diazoïque*	
2,000 kilogrammes	prussiate rouge.	0,550 kilogramme	paranitraniline.
4,000 —	eau.	0,314 —	nitrite de soude.
6,000 —	gomme arabique 60 %.	4,700 —	eau.
7,000 —	chlorate de soude.	1,400 —	acide chlorhydrique.
		1,500 —	glace.

Après impression, vaporiser environ trois minutes, acider légèrement et savonner.
L'article peut être exécuté sur tous les fonds se rongeant à l'enlevage chlorate-prussiate, c'est-à-dire, en dehors du bleu alizarine, sur indigo, sur galléine, phénocyanine, gallocyanine, bleu alcalin, etc.
Un point très important est l'addition d'acide à la couleur d'impression ; un acide organique quelconque : acide tartrique, citrique, lactique, etc., peut être employé, mais la quantité à ajouter dépend de la préparation naphtol et de la profondeur de la gravure.

Rapport sur les travaux précédents.

Par **M. E. Grandmougin**.

Le bleu cuvé peut, en effet, être rongé en rouge de paranitraniline par un oxydant au vaporisage, et le procédé est d'autant plus intéressant qu'il permet d'obtenir un bon blanc à côté du rouge, ce qui, d'après ce que constatait dernièrement M. Grosheintz, ne pouvait se faire jusqu'à présent que d'après le procédé de M. Kurz, assez compliqué et délicat à exécuter.
Il est cependant juste d'ajouter que l'on n'obtient des résultats parfaits que sur des bleus pas trop foncés : pour le bleu foncé avec rouge seul, il semble préférable d'employer le procédé au chromate, qui donne un rouge plus vif. La réaction peut être appliquée à toutes les matières colorantes susceptibles d'être rongées sous les mêmes conditions que l'indigo.
Il est évidemment difficile d'établir à qui revient la priorité du procédé, car il a été, apparemment, trouvé de différents côtés. Si les publications font foi d'une priorité, elle reviendrait plutôt à la maison Cassella, qui l'indiquait, dès mai 1897, comme applicable sur colorants diamine. Loin, cependant, de vouloir trancher cette question de priorité, nous tenons seulement à constater que la réaction marche.
Le procédé demande, évidemment, à être mis à point selon les diverses conditions d'exécution. Il faut tenir compte de la gravure, de l'intensité du bleu à ronger pour éviter un excès d'oxydant dangereux pour le rouge ; on peut remplacer la paranitraniline ou le rouge azophor par la nitrosamine ou des préparations analogues, et faire subir à la couleur d'autres modifications, tout en obtenant de bons résultats.
Vu l'intérêt de l'article, et pour servir d'indication à ceux que le procédé intéresse, la note de MM. Bloch et Zeidler et le pli de M. Brandenberger, comportant tous deux des différences d'exécution assez sensibles, méritaient d'être signalés.

NÉCROLOGIE

Sir Henry Bessemer.

Sir Henry Bessemer, qui est mort à Londres le 15 mars dernier, était d'origine française. Son père, Antoine Bessemer, qui fut membre de l'Académie des Sciences, avait débuté comme ouvrier dans une fonderie de caractères, qu'il quitta pour entrer à l'Hôtel des Monnaies en qualité de graveur sur médailles.

L'histoire d'Antoine Bessemer est assez mal connue. On sait cependant qu'il partit en Angleterre en 1793, et s'établit à Charlton, petite ville du Hertfordshire, où il avait fait l'acquisition d'une fonderie de caractères. C'est là que naquit son fils Henry, le 19 janvier 1813. Nous savons également que, le 4 mars 1830, Antoine Bessemer vint à Londres, et que son fils en conçut un vif chagrin. « Comment parviendrai-je à me faire connaître ici, écrivait-il quelques mois plus tard, et puis-je espérer conquérir jamais la sympathie de tous ces hommes qui me sont étrangers ? » Trente ans suffirent à Bessemer pour se faire connaître, non pas à Londres seulement, mais dans le monde entier.

Le titre d'inventeur, que l'on concède volontiers de nos jours à tout homme qui s'en veut parer, a perdu toute sa signification et toute sa force. La race des inventeurs est innombrable ; celle des vrais novateurs est limitée à un petit nombre d'esprits originaux, exempts de doctrines préconçues, parfois même dépourvus d'éducation première, et dont le seul guide est l'instinct, secondé par l'observation. A supposer que cette définition n'ait rien d'absolu, on pourrait cependant montrer qu'en matière d'industrie elle souffre peu d'exceptions.

L'enseignement que l'on donnait vers 1820 à la petite école paroissiale de Charlton est le seul que reçut jamais Bessemer. Entre temps, il aidait son père dans ses travaux de modelage et de gravure ; mais il resta ignorant de la métallurgie jusqu'au jour où il imagina le convertisseur. Il serait d'ailleurs superflu de tenter une classification de ses travaux. Leur diversité est telle qu'il faut se résoudre à en donner une simple énumération chronologique, sans chercher à définir l'évolution d'un esprit qui fut, de son propre aveu, « versatile et impulsif ». Et comme toute impulsion a un but, on peut bien répéter, après Bessemer lui-même, que ce but fut l'argent.

Il commença par en perdre lorsque, avec la confiance ingénue d'un enfant — il n'avait pas vingt ans — il communiqua au gouvernement anglais le résultat de sa première découverte. A cette époque, le trésor était frustré annuellement d'une somme de deux à trois millions par le seul fait de la fraude sur le timbre de commerce, que l'on pouvait impunément transférer d'une feuille sur une autre. Bessemer se présenta un matin à Sommerset House avec des tampons fabriqués par lui-même, et exposa au délégué du trésor une nouvelle méthode d'impression qui supprimait toute possibilité de fraude. Le procédé fut examiné, mis à l'essai et définitivement adopté. Quant à l'inventeur, il reçut de belles promesses qu'on se garda bien de tenir. Des années se passèrent, et tout le monde oublia cet incident, hormis Bessemer lui-même que des circonstances nouvelles rappelèrent bientôt à l'attention publique.

Napoléon III venait de lui conférer la dignité de grand-croix de la Légion d'Honneur, à la seule condition qu'il obtînt de son gouvernement l'autorisation d'en porter les insignes. Cette autorisation lui fut refusée. Bessemer, que les honneurs ne laissèrent jamais indifférent, fit appel de cette décision, mais en vain. Alors s'engagea entre lui et le gouvernement anglais une lutte qui se prolongea jusqu'en 1870. A cette époque, exaspéré, et sentant que toute réserve était devenue inutile, il adressa, sous forme de lettre au *Times*, un long mémoire où il exposait par le détail toutes les circonstances de sa première découverte, faisant ainsi le public seul juge des services qu'il avait pu rendre à son pays. Le même jour, il tentait une démarche personnelle auprès du Lord Beaconsfield, qui le rassura aussitôt sur les intentions bienveillantes de la reine. Quelque temps après, Bessemer était créé baronnet. La remise du titre eut lieu le 26 juin 1879. L'affaire des « timbres du trésor » datait de 1833.

Il n'est pas rare qu'une dette reste impayée pendant quarante-six ans ; il est plus rare de rencontrer un homme assez énergique pour la réclamer passionnément pendant près d'un demi-siècle. Et ce seul trait suffirait à caractériser Henry Bessemer ; car, à l'inverse des inventeurs qui vivent leur rêve et s'enferment dans une idée dont le profit matériel passe à d'autres, celui-ci lutta sans repos jusqu'à la fin de sa vie, et exigea toujours avec opiniâtreté ce qu'il croyait lui être dû.

En annonçant la mort de Sir Henry Bessemer, la presse scientifique d'outre-Manche s'est complue à énumérer par le menu toutes les inventions sorties du cerveau de cet homme illustre ; et il s'est trouvé que des découvertes insignifiantes, sinon puériles, prenaient tout à coup l'importance de trouvailles géniales, par le seul fait que leur auteur était celui-là même qui devait révolutionner la sidérurgie.

Il est exact que Bessemer, abandonné par son père à ses propres moyens, et mis en demeure de vivre par son seul travail, vendit pour cinq mille francs un procédé d'agglomération de la plombagine qui permit peut-être de fabriquer des crayons solides. Il est encore vrai qu'il vendit à MM. Wilson, fondeurs à Edimbourg, un procédé de moulage des caractères d'imprimerie qui ne put être appliqué. Il est toujours certain qu'il perfectionna le système d'impression en relief pour papiers et cartons, et que, démuni d'argent à l'époque où il souhaitait d'épouser la fille de Richard Allen, il se créa des ressources en vendant des médailles frappées par lui-même à l'effigie de Napoléon. On sait enfin que cet inventeur infatigable perfectionna la fabrication des poudres de bronze et la manufacture des velours frappés, le fonctionnement des rouleaux d'imprimerie et la manœuvre des télescopes, le polissage du verre et la taille des diamants... Sans doute, il n'est pas inutile de rappeler toutes ces découvertes, si l'on veut prouver que Bessemer fut un chercheur opiniâtre. Mais, leur accorder quelque importance, c'est diminuer d'autant l'invention capitale, historique, quasi-légendaire du convertisseur pour acier.

Si le propre d'une grande découverte est de se suffire à elle-même et d'être parfaite à son apparition, on peut à coup sûr appliquer ce titre à l'appareil étrange imaginé par cet inventeur qui n'était pas métallurgiste. Nous aurions à rappeler les curieuses étapes de sa découverte, si Bessemer n'avait pris soin de les exposer personnellement dans une lettre qu'il adressa en 1896 à la Société américaine des ingénieurs-constructeurs, et que nous avons reproduite ici-même (1). Cette lettre est encore un plaidoyer. A l'âge de quatre-vingt-trois ans, Bessemer y déploie les mêmes qualités d'âpre polémiste qu'il avait montrées un demi-siècle auparavant dans la fameuse affaire des timbres du trésor. Après quarante années de silence, il rappelle encore, avec une amertume que le titre de Sir et une fortune considérable n'ont pas adoucie, les circonstances de

(1) *Moniteur Scientifique*, juin 1897, p. 437.

sa nomination dans l'ordre de la Légion d'Honneur et l'interdiction constante, absolue, qui lui fut faite d'en porter les insignes. De cela il fut toujours inconsolable, et toute occasion lui fut bonne pour le dire.

Les écrits de Sir Henry Bessemer comprennent deux mémoires et une lettre. Il est curieux de constater que le fameux mémoire de 1855, dans lequel Bessemer indiquait le principe de son convertisseur, et qu'il lut à Cheltenham devant l'Association Britannique, passa presque inaperçu, et ne fut jamais publié, ni même mentionné dans le journal de cette association. Son second mémoire, présenté en 1859 à l'Institut des ingénieurs civils, lui valut la médaille Telford. Sa nomination comme membre de cette société date de 1877. En 1879 il fut élu membre de la Société Royale de Londres, et, de 1871 à 1873, il remplit les fonctions de président de l'Institut du Fer et de l'Acier.

Les nations étrangères le comblèrent d'honneurs. Sans parler de la haute dignité que lui conféra Napoléon III, et qui, en présence de l'obstination du gouvernement anglais, dut être remplacée par une simple médaille d'or, rappelons que Sir Henry Bessemer fut membre honoraire du Comptoir des Forges de Suède, citoyen libre de la ville de Hambourg, membre honoraire de la Société des Arts et Manufactures de Berlin, dont il fut lauréat, et grand-croix de l'ordre de S. M. I. François-Joseph d'Autriche.

En présence de toutes ces marques d'estime venues de l'étranger, les panégyristes anglais du grand inventeur déplorent que le gouvernement de la reine ait jugé le titre de baronnet suffisant pour honorer un tel mérite. Et ils pensent, non sans raison peut-être, qu'un siège à la Chambre des Lords eût été accepté par Bessemer, comme un gage bien imparfait des immenses services qu'il avait rendus à ses concitoyens.

Marc Merle.

Aimé Girard.

« M. Aimé Girard était, dans l'Académie, écrit M. Th. Schlœsing, le représentant le plus autorisé des industries chimiques et agricoles. Après des travaux de science pure très estimés, il avait été nommé professeur de chimie industrielle au Conservatoire des Arts et Métiers, en remplacement de Payen. Son enseignement devint, dès lors, le but dominant de ses efforts. Affable et gai, loyal, d'un entier désintéressement, il avait tout le nécessaire pour forcer l'entrée des usines ; les industriels chez qui il pénétrait, tant en France qu'à l'étranger, devenaient et restaient ses amis ; ils lui livraient une foule de renseignements inédits dont il enrichissait ses attrayantes leçons ; en retour, M. Aimé Girard leur prodiguait les conseils suggérés par son expérience et ses propres travaux. En peu d'années, ses belles recherches sur les fibres végétales, le blé, les farines, les sucres, les boissons avaient fait de lui la première autorité, souvent consultée par nos gouvernants, dans les grandes industries du papier, de l'alcool, du sucre, de la meunerie, de la boulangerie.

L'étude des produits du sol mène à celle de leur production. Dans cette nouvelle voie, M. Aimé Girard a rendu d'éclatants services et, après ses recherches sur le développement et la culture de la betterave et de la pomme de terre, il avait conquis, parmi les agriculteurs, la même situation, les mêmes sympathies dont il jouissait dans le monde industriel.

Affaibli, dans ces dernières années, par de fréquents assauts de la maladie, attristé par des deuils répétés, il a continué néanmoins son courageux labeur ; la mort l'a pris pendant qu'il appliquait aux blés de diverses origines les procédés nouveaux d'analyse qui ont été l'objet de sa récente et dernière communication à l'Académie. C'est maintenant qu'on peut mesurer, par le vide qu'il laisse, la place qu'il occupait dans les sociétés savantes et les conseils dont il faisait partie ».

R. Holliday, Hély d'Oissel, Franc, Roure.

La liste est longue de ces savants industriels, que le *Moniteur scientifique*, dont ils étaient de vieux amis, veut saluer au moment où ils disparaissent.

Travailleurs infatigables toujours fixés dans leurs laboratoires ou leurs usines, ils ont contribué, par leur labeur incessant, à la richesse de leur pays. Ils n'ont pas été des derniers, il y a huit ans, à désirer la continuation du *Moniteur scientifique* dont la disparition leur paraissait déplorable. Ils ont ainsi permis qu'une nouvelle poussée de chimistes vint, à son tour, soutenir un journal dont l'indépendance était ce qui plaisait le plus à la génération qui s'en va.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 678 JUIN Année 1898

SUR L'ACCORD DES PATES ET DES COUVERTES EN CÉRAMIQUE

Par **M. A. Granger.**

La céramique n'est pas une industrie simple ; les problèmes qu'elle a à résoudre sont compliqués et sa technique est difficile. Aussi des accidents de plusieurs genres sont ils à redouter dans le cours de la fabrication. Parmi ceux qui se produisent fréquemment j'en signalerai deux particulièrement intéressants à étudier : le tressaillage et l'écaillage.

On sait qu'une poterie quelconque, faïence ou porcelaine, est formée d'une pâte, composée d'éléments convenables et cuite à une température plus ou moins élevée, qui constitue le corps de la pièce, puis d'une couverte qui vient apporter un glacé et un éclat agréables, en même temps qu'elle corrige la porosité dans le cas des terres cuites et des faïences. Cette couverte, par sa nature chimique, permet la décoration de la poterie, puisque c'est à elle que s'incorporent les couleurs par la cuisson.

En donnant un exemple des mécomptes de cette industrie, nous allons faire comprendre l'importance de l'étude des couvertes. Que peut-il se produire quand on cuit une pièce avec sa couverte ? Si la pâte et la couverte ont la même dilatation, il y a accord, et la pièce sort du feu avec une surface unie. Au contraire si les dilatations sont inégales, il peut se produire deux genres d'accidents. Lorsque la couverte a un coefficient de dilatation supérieur à celui de la pâte, pendant le refroidissement elle se contracte plus que la pâte, et tend à se rétrécir plus que cette dernière ; si la tension, nécessairement produite, dépasse les limites de l'élasticité, cette couverte est obligée de se rompre pour compenser, par l'espace laissé entre les deux bords de la rupture, ce qui lui manque pour la conservation des dimensions de la pâte. C'est le tressaillage [1]. L'écaillage se produit dans le cas contraire quand la pâte se dilate plus que la couverte. La pâte, en perdant de la longueur, comprime la couverte, et cette compression peut être assez forte pour que la couverte quitte la pâte par éclats.

L'attention des céramistes a été attirée depuis longtemps sur ces phénomènes, et leurs efforts pour les éviter les ont naturellement portés à étudier les moyens d'empêcher ce genre d'accident ; des travaux sur la nature et les propriétés des couvertes étaient donc nécessaires. Nous allons chercher à nous rendre compte de l'état actuel de la question, en examinant les recherches entreprises par M. Seger, puis par M. Damour, qui, suivant chacun une méthode et un esprit différents, à plusieurs années d'intervalle, ont étudié les couvertes et leurs défauts.

Etude chimique des couvertes

M. Seger [2] a publié un mémoire intitulé « Les accidents des couvertes et leurs causes ». Nous allons le suivre dans l'exposé de son travail.

Les couvertes sont des composés qui, au point de vue chimique, peuvent être rapprochées des verres. Ce sont, en effet, des combinaisons de l'anhydride silicique avec des oxydes métalliques. Ces combinaisons sont fusibles. Quelquefois, de l'anhydride borique remplace une portion de la silice. Parmi les oxydes pouvant donner naissance à des produits doués d'une fusibilité satisfaisante, nous citerons la potasse, la soude, la chaux, le baryte, la magnésie, l'oxyde de plomb et

(1) Le craquelé ou truité des Chinois est produit par une trsesaillure voulue de la couverte. On comprend aisément qu'avec une différence dans les dilatations on puisse atteindre ce résultat.

(2) *Thonindustrie Zeitung*, 1882, p. 227.

l'alumine ; à ces oxydes nous ajouterons les suivants, qui peuvent jouer le rôle de colorants : oxydes de cobalt, nickel, manganèse, urane, chrome, fer, cuivre, iridium et or. Par l'addition d'oxyde d'étain ou d'antimoine, d'anhydride arsénieux, de phosphate de calcium, on détruit la transparence ; on arriverait au même résultat en forçant la teneur en alumine.

On voit par là, qu'au point de vue qualitatif, il y a peu de différences entre les verres et les couvertes ; par contre, il y a deux autres points de vue sous lesquels il y a de notables différences : les rapports des éléments constituants et la manière suivant laquelle ils sont combinés.

La composition des verres ordinaires oscille entre des limites assez étroites ; pour être d'une fabrication facile et sûre et d'un usage pratique, le verre doit avoir une composition moyenne que Benrath a exprimée d'une manière empyrique par la formule : $0,5Na^2O$, $0,5CaO$, $2,5SiO^2$. La limite supérieure de la teneur en silice sera de trois molécules et la limite inférieure de deux, toujours pour une molécule de base ; mais des verres qui atteindraient ces limites devraient déjà être difficiles à travailler. Dans ce verre, on peut remplacer Na^2O par K^2O, CaO par BaO, MgO, PbO ou des oxydes colorants, à la condition de faire les substitutions proportionnellement aux poids des molécules. Le rapport de la quantité d'alcalis à la chaux (ou aux oxydes la remplaçant) ne doit pas aller plus loin que de $\frac{0,5}{0,5}$ à $\frac{0,33}{0,66}$.

L'alumine ne se rencontre en quantités appréciables que dans les verres à bouteilles. Dans les verres ordinaires de qualité inférieure, l'alumine provient toujours d'impuretés fournies soit par les matériaux employés, soit par la matière du creuset où le verre est fondu : c'est donc un élément accessoire. A ces deux formules limites, qui pratiquement nous fixent l'intervalle dans lequel sont compris les verres, correspondent des différences de fusibilité relative assez médiocres quand on les met en parallèle avec les températures correspondantes concernant les glaçures. Seuls les verres qui sont préparés pour un but spécial, tels que les verres d'optique plombeux ou boraciques et les verres durs potassico-calcaires employés en chimie, montrent des différences notables dans leurs points de fusion.

Ces composés, analogues au verre, que l'on emploie comme couvertes, subissent dans leur fusibilité et leur structure chimique des modifications que nécessitent l'art et les propriétés de la matière qu'elles doivent recevoir et nous allons indiquer les types des différents genres utilisés. Les couvertes de faïence commune et de faïence fine française varient de RO, $1,5SiO^2$ jusqu'à $RO,3SiO^2$, pour les faïences fines allemandes et anglaises nous trouvons de RO, $0,1Al^2O^3$, $2,5SiO^2$ à RO, $0,4Al^2O^3$, $4,5SiO^2$, enfin les couvertes de porcelaine sont représentées par l'intervalle RO, $0,5Al^2O^3$,5 SiO^2 — RO, $1,25Al^2O^3$, $12SiO^2$. Dans la pratique on rencontre toutes les compositions intermédiaires, car elles sont nécessitées par les exigences de la couverte et de la pâte.

Pour mieux nous faire comprendre dans nos comparaisons, nous grouperons dans des formules schématiques tous les oyydes basiques (R^2O ou RO) en tenant compte des poids des molécules, puis nous réunirons la silice (et s'il y a lieu, l'anhydride borique), en tenant compte de la valeur des molécules. L'alumine qui se rencontre dans les couvertes aura une place tout à fait à part entre les bases et les anhydrides, car il ne nous est pas possible de définir nettement son rôle ne sachant pas si elle figure comme base silicatée ou comme anhydride uni aux oxydes. La meilleure manière de noter, pour comparer, sera de toujours rapporter à une molécule de bases, en affectant chaque oxyde d'un coefficient fractionnaire et en tenant compte de sa valeur moléculaire. On verra ainsi les variations du rapport de RO à SiO^2. Ce mode de représentation, familier aux chimistes, est supérieur à la simple expression de la composition centésimale, car cette dernière ne permet que difficilement de se rendre compte des variations moléculaires.

Influence de la composition de la glaçure sur la fusibilité. — L'établissement d'une couverte d'une fusibilité déterminée est d'une grande importance pour la détermination de l'accord entre la pâte et la couverte. Fixer le point de fusion signifie, dans ce cas, déterminer la température nécessaire pour que la glaçure s'étende bien sur les pièces en leur donnant un brillant agréable, sans toutefois l'amener à un degré de fluidité tel qu'elle soit absorbée par la pâte poreuse et vienne à s'écouler comme un liquide le long des parois.

Le point de fusion est lié à la composition qualitative et quantitative de la couverte. Voici les différents facteurs qui pourront le faire varier :

1° Le rapport entre les bases et la silice.

2° La nature des bases.

3° La teneur en alumine par rapport aux bases et à la silice.

4° Le rapport entre la silice et l'anhydride borique, dans le cas où ce dernier corps est substitué partiellement à la silice.

La fusibilité des verres, toutes choses égales d'ailleurs, en ce qui concerne les bases, varie avec la teneur en silice. Par elle-même la silice est presque infusible, mais les combinaisons qu'elle forme avec les bases sont plus ou moins fusibles. Le point de fusion est d'autant plus élevé que la combinaison est plus riche en silice ; une grande basicité leur donne la faculté de rester pâteux et de s'étirer facilement.

Nous avons donné plus haut la composition normale du verre ordinaire (RO, $2,5SiO^2$). En faisant varier son acidité nous changerons ses propriétés En diminuant la quantité de silice, on augmente les chances de dévitrification ; en l'augmentant, le verre perd sa ductilité, c'est-à-dire sa facilité à se laisser étirer et souffler. Nous rappellerons ici que la dévitrification est produite par la séparation dans la masse de silice ou de silicates cristallins qui troublent le verre et lui enlèvent son éclat en lui donnant un aspect porcelanique.

Si maintenant, pour faire varier la fusibilité, on augmente ou diminue la teneur en silice par des variations dans la quantité des oxydes introduits, la masse se comporte comme le verre quand il s'agit de composés fusibles, peu ou pas alumineux, dont la composition reste comprise dans les limites indiquées plus haut.

Tous les oxydes basiques ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis de la silice au point de vue de la fusibilité. La loi de Richter et Bischof, concernant la fusibilité de l'argile, dit que des quantités équivalentes d'oxydes ont la même influence ; aux températures élevées nécessitées par l'essai des argiles, on peut admettre qu'elle est applicable à une substance ne retenant que de faibles quantités de bases, mais elle n'a aucune valeur quand on opère à des températures moins élevées et quand on étudie des silicates plus basiques.

Parmi les oxydes qui ne colorent pas les couvertes, nous examinerons les suivants, rangés par ordre croissant de fusibilité : protoxyde de plomb, baryte, potasse, soude, oxyde de zinc, chaux, magnésie, alumine. C'est dans cet ordre qu'il faut ranger ces corps quand on veut prévoir le résultat provenant du remplacement de l'oxyde de plomb, dans un verre plombeux, par une quantité équivalente d'un autre oxyde. Les composés oxydés employés comme colorants ont aussi leur influence, et il faut en tenir compte ; seulement, leur manière d'agir est plus complexe, car il peut y avoir formation d'un verre fusible coloré et dissolution de l'oxyde dans ce verre. Le corps qui agit le plus vivement sur la fusibilité, et que l'on place tout près de l'oxyde de plomb, est l'oxyde de cuivre. Après lui se placent : les oxydes de manganèse, de cobalt, de fer, d'urane, de chrome et de nickel. En examinant la première série, citée plus haut, on trouve que ce sont les oxydes à poids moléculaire élevé qui occupent le premier rang, puisqu'ils se succèdent dans l'ordre des molécules de poids décroissant. Dans le groupe des oxydes colorants on ne peut faire de remarque analogue, parce que les métaux qui leur donnent naissance ont des poids atomiques peu différents. En comparant maintenant la composition de diverses couvertes, on trouvera que les plus fusibles, qui sont aussi les plus tendres et les plus attaquables, sont les plus pauvres en silice. C'est la conséquence naturelle de ce que nous venons de dire car, puisque les composés amenant la plus grande fusibilité ont les plus grandes valeurs moléculaires, il est évident qu'ils doivent tenir la plus grande place dans la composition centésimale.

Nous venons de voir le rôle de la nature des éléments dans les couvertes ; leur nombre intervient aussi. En effet, les alcalis et l'oxyde de plomb seuls donnent des silicates fusibles et transparents, tandis que les oxydes terreux ne donnent que des masses vitreuses opaques ; mais ces dernières ont une résistance que les silicates alcalins et plombeux n'ont pas. (On sait que des couvertes formées de silicates alcalins seuls seraient attaquées par l'eau). Aussi, dans la pratique, associe-t-on au moins deux de ces oxydes dont l'un est un alcali, la pratique ayant montré que la multiplicité des bases était avantageuse : ainsi, un verre potassico-sodico-calcaire sera plus fusible qu'un autre verre ayant la même acidité, mais seulement potassique et calcaire ou sodique et calcaire. Ce fait n'est pas expliqué scientifiquement, mais on peut le rapprocher de l'abaissement du point de fusion constaté dans les alliages. L'alliage de Rose fond à 95°, et pourtant le plus fusible de ses éléments, l'étain, ne fond qu'à 228°.

Jusqu'ici nous sommes restés muets sur le rôle complexe que peut jouer l'alumine. Nous avons considéré cette combinaison comme un simple oxyde et nous savons pourtant que l'anhydride aluminique ne se comporte pas comme une base dans le cas des aluminates. Aux températures des fours à porcelaine, Bischof a conclu que, si ce corps se trouve avec d'autres oxydes en petites quantités dans les argiles réfractaires, ces combinaisons jouent le rôle de bases ou, comme l'on dit en langage céramique, de fondants. L'introduction d'alumine dans les couvertes constitue un moyen pour élever le point de fusion et pour faire varier le rapport de la silice aux bases au double ou au triple. On peut de cette manière éviter les accidents (dévitrification, etc.), que l'on aurait à redouter avec des couvertes non alumineuses. Cette manière de se comporter de l'alumine nous porte à la considérer comme formant un silicate capable d'entrer en combinaison avec le silicate résultant de l'union de la silice avec les autres bases. Nous lui accorderons une capacité de saturation triple de celle d'un monoxyde, et, en considérant Al^2O^3 comme représentant 3RO, nous allons voir ce que deviennent les formules citées précédemment.

Les couvertes de grès sont comprises dans les limites extrêmes :

	RO, $0,1Al^2O^3$, $2,5SiO^2$	RO, $0,4Al^2O^3$, $4,5SiO^2$
Elles deviennent :		
	1,3RO, $2,5SiO^2$	2,2RO, $4,5SiO^2$
Rapport :	$\frac{SiO^2}{RO} = 1,92$	2,05

Les couvertes de porcelaine nous donneront de même :

$$RO,\ 0{,}5Al^2O^3,\ 4{,}5SiO^2 \qquad RO,\ 1{,}25Al^2O^3,\ 12SiO^2$$
$$2{,}5RO,\ 5SiO^2 \qquad 4{,}5RO,\ 12SiO^2$$

Rapport : $\frac{SiO^2}{RO} = 2$ 2,55

On voit que, comme pour le verre, on se rapproche encore d'un verre silicaté à 2,5 molécules de silice pour une de base.

L'anhydride borique partage avec la silice la propriété de se combiner aux oxydes métalliques en donnant des corps fusibles vitreux, amorphes qui (à l'exception des borates alcalins) sont insolubles dans l'eau. Les borates et les silicates peuvent se mêler en toutes proportions, mais ils se distinguent par ce fait que les borates sont plus fusibles que les silicates correspondants.

Le remplacement de la silice par une quantité équivalente chimiquement d'anhydride borique fournit un excellent moyen pour donner de la fusibilité, sans que des accidents tels que la dévitrification puissent résulter de cette transformation.

En résumé, de ce que nous avons établi, nous pouvons conclure que les moyens suivants s'offrent pour durcir une couverte :

1° Augmentation de la teneur de silice, sans aller toutefois jusqu'à un trisilicate.

2° Remplacement d'un oxyde par un autre agissant moins énergiquement, sans changer l'acidité : par exemple, remplacer une portion d'oxyde de plomb par la potasse, la soude, la chaux ou la magnésie.

3° Diminution du nombre des bases, toujours en gardant le même rapport entre la silice et les bases.

4° Introduction d'alumine ou augmentation de la quantité de ce corps déjà contenue, en ajoutant la silice nécessaire pour la conservation du rapport de la silice aux bases.

5° Remplacement de l'anhydride borique, s'il y en a, par de la silice.

On arriverait au résultat inverse, c'est-à-dire à une fusibilité plus grande, en renversant les propositions ci-dessus.

Relations chimiques et physiques entre la composition de la couverte et de la pâte. — Nous avons vu, au début, qu'une inégale dilatation produit une tension de la couverte sur la pâte ou une compression de la couverte par la pâte. On pourrait évidemment déterminer les dilatations des pâtes et couvertes avec des appareils appropriés, mais une semblable détermination ne serait que d'un secours relativement peu pratique pour l'industriel. La grandeur de l'allongement ou de la contraction de la pâte sous l'influence d'un échauffement ou d'un refroidissement paraît moins importante à connaître que les circonstances pouvant modifier cette dilatation. Ce qui nous intéresse, c'est de pouvoir empêcher les accidents qui se produisent si l'on applique une couverte quelconque sur une pâte également quelconque. Nous avons besoin de connaître par quels moyens nous pouvons modifier la dilatation, et dans quel sens nous agissons sur elle.

Nous pensons, pour éviter des complications, que le meilleur moyen pour résoudre le problème consiste à prendre une pâte formée de matières bien définies et une couverte également bien connue. Nous avons fait choix d'une pâte à grès, contenant une argile cuisant blanc, du quartz et du feldspath, et d'une couverte plombeuse formée d'un borosilicate sodico-plombeux.

Laissons maintenant les éléments de la pâte fixes, sauf un que nous ferons varier, l'argile. Ajoutons ce dernier corps de manière à élever la teneur de la pâte en argile de 5, 10, 15 $^0/_0$ et cuisons des essais dans les mêmes conditions de température avec la même glaçure. L'examen des essais nous fera voir que, sur ceux qui contiennent le moins d'argile, on ne distingue que peu ou pas de fissures, mais que leur nombre augmente, en formant un réseau de plus en plus serré, dans les échantillons où la proportion d'argile augmente elle-même.

Nous pouvons en conclure que *l'augmentation de la quantité d'argile dans la pâte diminue sa dilatation.* Les résultats sont comparables avec des argiles de même nature, mais ils ne peuvent avoir la même valeur absolue, puisque deux argiles n'ont pas une composition identique. Les kaolins agissent plus énergiquement que les argiles plastiques.

Maintenant, laissons la matière argileuse invariable, augmentons la quantité de feldspath, et faisons une nouvelle série d'expériences. Nous constatons que la tressaillure se développe quand on force la teneur en feldspath. Dans ce cas encore, *la dilatation diminue quand on introduit des quantités croissantes de feldspath.*

Reprenons les mêmes tentatives en faisant varier cette fois les quantités de quartz, et en prenant ce corps toujours au même état de division. Nous arrivons cette fois au résultat opposé : les fissures disparaissent et ne se produisent plus si nous ajoutons suffisamment de quartz. L'introduction du quartz correspond donc à une augmentation de la dilatation. La finesse intervient aussi sur le résultat : ainsi la tressaillure disparait plus vite et l'écaillage apparait plus tôt quand on emploie du quartz, fin au lieu du quartz gros. *La dilatation augmentera avec la teneur en quartz et elle sera d'autant plus élevée pour une même quantité de silice que celle-ci sera à un plus grand état de finesse.*

Tout ceci est vrai pour une pâte cuite dans des conditions de température déterminées et identiques, mais il faut rappeler ici ce fait bien connu des céramistes qu'une couverte peut tressailler sur une pâte insuffisamment cuite tandis qu'elle se comporte bien sur un biscuit normalement cuit. L'écaillage pourrait même se produire en cuisant à une température plus élevée.

De toutes ces observations nous pouvons déduire les corrections à faire : s'il y a tressaillure :
1° Diminution de la quantité de matière plastique et augmentation de la silice.
2° Remplacement d'une partie du kaolin par une autre argile de propriétés différentes.
3° Diminution de la quantité de feldspath.
4° Broyage plus fin du quartz.
5° Cuisson plus élevée du biscuit.

S'il y a écaillage :
1° Augmentation de l'élément plastique.
2° Remplacement de l'argile plastique par du kaolin.
3° Addition de feldspath.
4° Introduction du quartz en grains plus gros.
5° Cuisson plus faible du biscuit.

Nous pouvons maintenant refaire avec la couverte le même genre de tentatives qu'avec la pâte. Nous nous donnons une couverte déterminée, rentrant dans le type cristal, et correspondant à :

$$0{,}5PbO,\ 0{,}5Na^2O,\ 2{,}5SiO^2$$

puis, laissant la partie basique, nous faisons varier la quantité de silice par 0,1 molécule de manière à préparer la série :

$$0{,}5PbO,\ 0{,}5Na^2O,\ 2SiO^2 \quad 0{,}6PbO,\ 0.5Na^2O,\ 2{,}1SiO^2,\ \text{etc.},\ 0{,}5PbO,\ 0{,}5Na^2O,\ 3SiO^2.$$

Ces couvertes cuiront à des températures comprises entre 600° et 950°. Appliquons-les sur des fragments de pâte que nous aurons eu le soin de cuire dans les mêmes conditions. Nous remarquerons, après les avoir portées à leur température de fusion, que quelques-unes tressaillent, tandis que d'autres écaillent. La tressaillure se produit et augmente avec l'accroissement de la quantité de silice, elle diminue et l'écaillage prend naissance quand on diminue la proportion de silice. *La silice, dans ce cas, diminue donc le coefficient de dilatation.*

Dans cette couverte type dont nous sommes partis, nous pouvons maintenant introduire de l'anhydride borique et nous allons essayer :

$$0{,}5PbO,\ 0{,}5Na^2O,\ 2{,}4SiO^2,\ 0{,}1B^2O^3 \text{ jusqu'à } 0{,}5PbO,\ 0{,}5Na^2O2SiO^2,\ 0{,}5B^2O^3.$$

S'il se produit des tressaillures, celles-ci augmentent avec la proportion d'anhydride borique ; si, au contraire, il y a écaillage, celle-ci diminue d'une façon surprenante par addition de cet anhydride en quantité convenable. *L'anhydride borique agit donc aussi sur la dilatation et la diminue.*

Nous pouvons maintenant passer à un autre ordre d'expériences, et apporter des changements à la nature des bases de la couverte. L'oxyde de plomb sera remplacé par la baryte, la chaux ou la magnésie ; à la soude on substituera la potasse. Nous créerons ainsi toute une série de couvertes variant par leur fusibilité. Le point de fusion le plus bas appartiendra à la couverte originelle sodico-plombeuse, puis il s'élèvera quand on étudiera les combinaisons de bases : oxyde de plomb et potasse, baryte et soude, chaux et soude, et enfin, oxyde de plomb et magnésie.

Cuisons ces couvertes toujours sur les mêmes échantillons de pâte ; elles ne se comporteront nullement de la même manière. S'il se produit des tressaillures, le minimum sera produit avec la couverte à base de magnésie et soude, le maximum sera donné par la combinaison oxyde de plomb et soude. L'écaillage, s'il a lieu, sera naturellement le plus grand avec l'association magnésie et soude.

En employant successivement d'autres oxydes pour remplacer l'oxyde de plomb, nous avons introduit des molécules moins pesantes, puisque le plomb possède le plus grand poids atomique parmi ces métaux ; nous avons donc fait augmenter la proportion centésimale de la silice. En effet, la couverte oxyde de plomb et soude contenait 51,3 °/₀ de silice, tandis que le groupement contenant magnésie et soude est à 74,6 °/₀ de silice. En nous rappelant, comme nous l'avons vu déjà, qu'à une augmentation de silice correspond une diminution du coefficient de dilatation, nous avons l'explication des résultats.

Il ne nous reste plus maintenant qu'un seul point à examiner, c'est l'action de l'alumine Nous reprendrons toujours la même couverte et nous lui ajouterons 0.1, puis 0,2, 0,3 de Al^2O^3 ; le point de fusion s'élèvera rapidement en même temps que nous nous éloignerons de l'aspect vitreux. Ces couvertes, toujours posées sur la même pâte sur laquelle tressaillaient les couvertes non alumineuses, donnent lieu aux mêmes accidents, et nous constatons à peine un changement. L'introduction de l'alumine paraît sans action sur la dilatation et la contraction ; elle n'a d'autre effet que de changer le point de fusion.

Toutes ces observations conduisent aux solutions suivantes :

S'il y a production de tressaillures.

1° Augmentation de la proportion de silice, autrement dit diminution de la quantité de bases. Il faudra tenir compte des conclusions déjà faites, c'est-à-dire ne pas atteindre les trisilicates (une addition d'alumine le permettra au besoin). L'élévation de la quantité de silice diminue la fusibilité.

2° Si l'on veut garder le même rapport de l'anhydride aux bases, l'introduction d'anhydride borique diminuera le coefficient de dilatation.

3° Remplacement d'une base par une autre à poids moléculaire moins élevé.

S'il se produit de l'écaillage :

1° Diminution de la proportion de silice, en ne descendant pas au-dessous d'un bisilicate ; en diminuant la proportion de B^2O^3 et en le remplaçant par de la silice, on pourra conserver le même rapport.

2° On remplacera une base de poids moléculaire faible par une autre dont la molécule sera plus lourde.

Voici évidemment pour les fabricants toute une série de moyens permettant d'éviter des accidents fâcheux. Il y a dans cette énumération des solutions assez nombreuses, et il le faut puisque le cas peut être fort complexe. Nous y ajouterons une observation : c'est que les fabricants de grès et de porcelaine ont souvent constaté qu'une couverte qui sort satisfaisante d'une cuisson longue et convenable, tressaille si on la soumet à une cuisson courte et moins élevée. L'explication de ce fait se trouve aisément. Les éléments de la couverte ne réagissent pas seulement les uns sur les autres ; ils se trouvent en présence de la pâte, sur laquelle ils doivent produire une action chimique. La couverte est plus fusible que la pâte et contient plus de bases qu'elle ; au contraire, cette dernière est plus siliceuse. Il y aura donc échange de part et d'autre et production d'une zone intermédiaire qui modérera la tension entre la pâte et la couverte. Ce n'est qu'à la faveur d'une température longtemps soutenue qu'elle pourra s'établir.

Etude physique des couvertes

M. Damour [1] a pensé que l'étude des dilatations linéaires des pâtes et couvertes pourrait amener à trouver le moyen de ramener l'égalité entre les dilatations de ces deux éléments.

L'étude de la dilatation a été faite au moyen de la méthode de Fizeau. Les pâtes étaient façonnées en prismes et cuites. Les couvertes étaient fondues, puis travaillées de manière à présenter la forme prismatique nécessitée par l'appareil de mesure.

Nous rappellerons en quelques mots le phénomène des anneaux de Newton sur lequel est basé le principe de la méthode. En examinant par réflexion une surface polie et réfléchissante, au contact d'une lentille convexe, on aperçoit au point de contact des anneaux ayant les couleurs du spectre. Si l'on a soin d'employer une lumière monochromatique, telle que la flamme des composés sodiques, les anneaux perdent leurs colorations et paraissent alternativement jaunes ou noirs. En écartant la lame de la lentille, les anneaux semblent diminuer de diamètre ; on les voit se rétrécir, gagner le centre en se réduisant à un point noir et disparaître. En rapprochant, au contraire, la lame polie et la lentille, les anneaux progressent, ils prennent naissance au centre, s'éloignent et disparaissent par la périphérie, c'est-à-dire en sens inverse des anneaux produits dans le premier cas. Un anneau disparu ou apparu représente un déplacement relatif des deux surfaces d'une demi-longueur d'onde, soit de $\frac{3}{10\,000}$ de millimètre. On comprend qu'en comptant les cercles noirs qui passent en un point donné, on puisse mesurer les déplacements des deux surfaces au $\frac{3}{10\,000}$ de millimètre près.

Ce point de départ fixé, voici le mode opératoire. La matière, dont on veut étudier la dilatation, façonnée en prisme de 3 centimètres de haut, poli à sa base inférieure, est fixée dans un collier par trois vis dont les points de contact sont situés dans un plan parallèle à la base polie. Ce collier est fixé à un support que l'on place sur une lentille convexe. De cette manière, la surface polie est tangente à la surface de la lentille, et les anneaux de Newton peuvent apparaître. En chauffant le système il va se dilater et les anneaux vont se déplacer. Si les anneaux gagnent le centre, les surfaces s'éloignent : c'est que la matière se dilate moins que le support. S'ils partent du centre, au contraire, la matière alors a une dilatation plus grande que le métal, puisqu'il y a rapprochement des surfaces. En tout cas, en comptant le nombre d'anneaux passés en un point, on aura la valeur de la différence de dilatation du métal et de la matière. La dilatation du métal étant connue, il est facile de déduire la valeur cherchée.

Dans l'appareil de Fizeau, modifié par M. Le Chatelier, le prisme et la lentille sont placés au

(1) *Bulletin Soc. Encouragement*, fév. 1897.

sommet d'un trépied cylindrique creux et évidé. La face polie du prisme et la lentille sont éclairées par en dessous au moyen de rayons jaunes réfléchis par un prisme à réflexion totale. Un second prisme à réflexion totale renvoie les rayons lumineux de telle façon que l'image des anneaux puisse être examinée avec un microscope à axe horizontal. Toute cette partie de l'appareil est supportée par un plateau muni de vis calantes.

Pour porter le système jusqu'à la température de 100°, on recouvre le support d'un manchon évidé, formant chaudière annulaire qui coiffe la partie supérieure et entoure complètement le prisme et la lentille. Cette chaudière est chauffée par une grille à gaz annulaire.

Le calcul du coefficient de dilatation se fait de la manière suivante : Soient :

λ la demi-longueur d'onde de la lumière monochromatique du sodium.

t_0 la température initiale.

t la température finale.

δ le coefficient de dilatation moyen du support entre t_0 et t.

x le coefficient de dilatation du prisme dans le même intervalle de température.

f le nombre d'anneaux observés.

l la longueur utile du prisme au-dessous du plan de suspension.

On écrira que le déplacement $f\lambda$ de la base du prisme est égal à la différence des allongements du prisme et du support ;

$$\pm f\lambda = (t - t_0)\, l\, (x - \delta)$$

en affectant du signe + quand la dilatation du corps sera plus grande que celle du métal du support, du signe — dans le cas contraire.

$$x = \delta \pm \frac{f\lambda}{(t - t_0)\, l}.$$

Résultat des expériences. — L'auteur avait commencé par étudier les coefficients de quelques silicates simples. Il espérait, ensuite en faisant varier les proportions des éléments, arriver à une loi simple entre la composition et la dilatation. N'ayant pu arriver à des résultats satisfaisants, il a renoncé à cette manière de voir, et s'est jeté résolument dans l'empirisme. Voici les résultats obtenus :

Pâtes et couvertes de porcelaine

Porcelaine dure de Sèvres. . . .	10^{-8}	334	Porcelaine de Limoges (b). . . .	10^{-8}	382
— nouvelle —	—	523	Couverte de la pâte (a)	—	526
Couverte de pâte de Sèvres . . .	—	514	Couverte de la pâte (b)	—	523
Porcelaine de Limoges (a). . . .	—	326	Autre couverte	—	534

Pâtes de faïence de Choisy-le-Roi

	SiO^2	Al^2O^3	Fe^2O^3	CaO	K^2O	Na^2O	Coefficient $\times 10^9$
A	68,4	27,70	0,82	0,30	1,37	1,03	4158
B	70	26,21	0,75	0,54	1,45	0,88	5212
C	69,52	26.56	0,76	0,51	1,34	0,87	5263
D	67,65	27,74	0,73	0,63	1,38	0,97	5281
E	76.45	18,90	1 01	0.93	0,97	1,35	6468
F	71,27	25,24	0,71	0,72	1,74	0,81	6578
G	75,02	23,40	0.15	0,61	»	0,89	9047

Émaux de faïence de Choisy-le-Roi

1. Email blanc.	10^{-8}	665	11. Email coloré.	10^{-8}	556
2. Emaux colorés	—	600	12. Base de l'émail 13.	—	702
3. Email à base d'émail blanc n° 1. . .	—	535	13. Email	—	608
4. — — — . .	—	546	14. —	—	619
5. — — — . .	—	581	15. —	—	628
6. Base de l'émail.	—	637	16. Email blanc.	—	969
7. Email	—	579	17. Email coloré à base de 16	—	726
8. Email coloré.	—	614	18. Email 2 + 5 % de phosp. de chaux.	—	624
9. —	—	608	19. Email 2 + 10 % — —	—	655
10. —	—	593			

Pâtes et couvertes Parvillée

Pâte.	10^{-8}	848	Email plombifère plus alcalin. . .	10^{-8}	915
Email plombifère alcalin	—	905	— — très alcalin . .	—	945

L'examen de ces tableaux nous permet de voir que la porcelaine nouvelle de Sèvres et sa couverte possèdent un accord remarquable ; mais je dois insister sur ce fait que les pâtes et couvertes de Limoges diffèrent environ de $\frac{2}{5}$.

Dans le tableau concernant les faïences nous avons, en regard des résultats, la composition, et nous voyons d'abord que la dilatation, sauf pour D, semble augmenter avec la teneur en silice.

Toutefois, il n'y a pas lieu de trop s'appesantir sur cette remarque, car, d'après la structure même de la faïence, la composition chimique n'est pas seule à intervenir. En effet, la faïence fine est un agrégat de silice retenu par des éléments fusibles; par conséquent, la finesse du grain et l'état de la silice ont un rôle très important, qui prime la valeur des renseignements tirés de l'analyse, puisque nous avons affaire à un mélange et non à des silicates. Il n'en est pas de même des autres corps étudiés, couvertes, pâtes de porcelaine et émaux ; ici, la composition chimique eût été intéressante à connaître, particulièrement pour les émaux. En effet, dans cette série de 19 échantillons, nous ne pouvons voir qu'une suite de mesures dont la portée et, j'ose même dire, l'intérêt nous échappent puisque nous n'avons même pas les repères que nous aurait certainement donnés l'analyse de ces produits. Pourquoi les émaux blancs 1 et 16 ont-ils des coefficients si éloignés ? C'est ce que nous aurions voulu savoir. Un fait pourtant se dégage nettement : c'est que l'introduction du phosphate de calcium augmente la dilatation (voir émaux 18 et 19). Tous ces émaux, dont nous avons reproduit les dilatations, sont faits pour s'accorder avec les pâtes à faïence. Les émaux 2, 3, 4, 5 doivent s'accorder avec les pâtes A, B, C, D ; 17 doit convenir à la pâte F, enfin le n° 16, qui se dilate le plus, doit tressailler avec toutes les pâtes, sauf la pâte G. Dans la pratique, ces prévisions de laboratoire ont été vérifiées.

Une question se pose maintenant, puisque pour éviter la tressaillure, il faut amener les coefficients de dilatation au voisinage de l'égalité. Comment peut-on corriger une couverte défectueuse, une fois que l'on a étudié sa dilatation ?

M. Damour a pensé que l'influence de la température n'était pas à négliger, car, suivant l'état de cuisson de la pâte, le coefficient de dilatation devait varier. Voici, en effet, les résultats des mesures faites sur des pâtes de faïence cuites au four à biscuit (1 200° ?) et au four Seger (1 500°).

	A	B	C	E	G
Au four à biscuit	455	521	526	646	904
— Seger	374	391	529	512	887

Pour la porcelaine on trouve :

Porcelaine nouvelle de Sèvres à	1 300°	523
— —	1 410	501
— —	1 500	299

On voit que, pour cette dernière matière, une cuisson élevée ramène à avoir le même coefficient que la pâte dure. L'élévation de la température a donc abaissé le coefficient de dilatation Remarquons que Seger avait déjà signalé dans son mémoire des variations de la dilatation suivant les conditions de la cuisson.

Viennent ensuite, dans le mémoire, les nombres trouvés en mesurant les dilatations de produits obtenus en ajoutant à 100 p. de couverte nouvelle de Sèvres 6,6 de corps utilisés en céramique. M. Damour fait ressortir que cette étude est empirique, et qu'il n'a pas cherché à tenir compte des poids moléculaires des corps ajoutés. On retrouve des résultats déjà connus, à savoir que l'anhydride borique diminue la dilatation et que l'alumine est presque inerte.

Conclusions

Que résulte-t-il de ces deux séries de recherches et quelles solutions du problème offrent-elles à l'industriel ? Je crois qu'il est plus facile de tirer un parti pratique des résultats de M. Seger que des mesures de M. Damour. Etant donnée la situation de la plupart des usines françaises pour lesquelles la chimie est superflue, on peut admettre que les manufacturiers seront encore moins disposés à s'adjoindre un homme uniquement habitué aux recherches de laboratoire. On ne peut supposer que les directeurs de fabrication, qui ne sont pas chimistes et qui n'ont pas, pour la plupart, l'instruction scientifique nécessaire, suffiront pour effectuer des déterminations qui sont encore assez délicates. Maintenant, ayant déterminé les dilatations d'une couverte et d'une pâte, que déduire ? Si elles s'accordent, tant mieux ; mais, s'il y a un écart, s'accorderont elles ? Théoriquement, oui ; mais pratiquement on peut se le demander, puisque les mesures effectuées sur des pâtes et couvertes de Limoges donnent des chiffres assez différents pour que l'on soit étonné de ne pas voir se produire de tressaillures. Puis, l'essentiel n'est pas de savoir qu'il y a désaccord, et de connaître la valeur absolue de la discordance, mais bien d'y remédier. Je crois qu'en recourant alors au travail de Seger, on aura beaucoup plus de ressources. Dans son travail, M. Damour a laissé systématiquement la composition chimique et même la chimie tout entière de côté ; c'est assez singulier. Quelles déductions peut-on tirer d'une liste de chiffres ? C'est insuffisant, et je crois que, malgré toute l'ingéniosité et l'habileté de l'opérateur, la question en est encore au point où l'a laissée Seger.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Depuis notre dernière Revue, les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cº* ont introduit dans le commerce sous le nom d'*Azofuchsine GN extra* une nouvelle marque d'azofuchsine qui est caractérisée par une solidité remarquable à la lumière et un bon pouvoir égalisant ; cette couleur, destinée à la teinture de la laine, s'emploie en teignant pendant une heure à l'ébullition sur bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 2 à 5 % d'acide sulfurique. Avec 1 % de colorant seulement on obtient déjà une nuance fuchsine très nourrie. Le *bleu corsé* est aussi destiné à la teinture de la laine ; il est d'une grande puissance colorante et égalise bien ; il peut être employé sur bain fortement acide pour la teinture des tissus de confection pour dames, et les nuances obtenues résistent bien aux alcalis, au foulon et au soufre ; quant à la solidité à la lumière, elle est donnée comme suffisante par les fabricants. Un autre bleu de la même maison, le *bleu Lazuline R*, est destiné à la teinture en nuance mode, et spécialement en bleu marine ; cette couleur égalise aussi bien que les *violets acides* sur lesquels elle présente l'avantage de mieux résister au frottement et à la lumière. Les nuances obtenues supportent sans altération un passage au bain de bichromate de potasse ; aussi pourra-t-on employer le bleu Lazuline R pour aviver des teintures obtenues en un seul bain de bichromate.

Parmi les nouvelles couleurs pour coton, nous signalerons une marque récente de *brun benzo pour chrome*, la marque 3R, qui vient compléter la série des marques G, R et B dont nous avons eu l'occasion de parler précédemment (2). Le brun 3R présente sur les autres marques l'avantage de ne pas virer autant : en le mélangeant au brun G, on peut obtenir les nuances les plus variées du brun-jaune au brun-rouge d'une grande solidité. On teint à l'ébullition pendant une heure sur bain additionné de 10 à 15 % de sel de Glauber et de 1 % de carbonate de soude.

Le *vert benzo BB* est doué des mêmes propriétés que l'ancienne marque G (3) dont elle se distingue par une nuance un peu plus bleue. En teignant au bouillon pendant une heure sur bain additionné de 2 1/2 à 7 1/2 grammes de sel de Glauber et de 1 gramme de carbonate de soude par litre et renfermant 4 % de colorant, on obtient une nuance vert foncé.

Les *noirs directs foncés E et E extra* sont deux concentrations différentes d'une matière colorante unique dérivée de la benzidine. Ces noirs présentent les mêmes caractères que la marque plus ancienne G, ils sont d'une nuance plus vive et tirent un peu mieux, ce qui est particulièrement avantageux pour les nuances foncées. Ils se prêtent aussi bien à la teinture du coton qu'à celle des tissus mi-laine en bain neutre.

Une autre matière colorante dérivée de la benzidine et désignée sous le nom de *bleu diazo foncé 3B*, est destinée à la teinture par diazotation. Diazotée sur la fibre et développée avec le développateur A ou avec le β naphtol, cette matière colorante fournit une nuance bleu-marine d'une grande résistance au lavage ; cette résistance est aussi bonne que celle du *noir diazo brillant*, mais la nuance est plus brillante et plus claire. Le bleu diazo foncé 3B se prête bien à la teinture du coton sur lequel on le fixe en teignant une heure au bouillon sur bain renfermant 7 grammes de sel de Glauber et 1 gramme de carbonate de soude par litre de bain.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr Bayer et Cº* présentent encore sous les noms de *bleu diazo-indigo B* et de *bleu diazo 3R* deux nouveaux concurrents de l'indigo pour la teinture du coton. Les fabricants font ressortir les inconvénients de l'indigo, qu'on a cherché à supprimer d'abord par l'emploi des matières colorantes basiques ; ils pensent être arrivés à un meilleur résultat avec les nouvelles couleurs substantives ci-dessus indiquées, qui doivent être diazotées sur la fibre et développées avec le développateur A ou le β-naphtol.

La marque B fournit dans ces conditions une nuance moyenne, tandis que, pour obtenir une nuance foncée, il convient de la mélanger avec le *bleu rouge diazo 3R* ou avec le *bleu diazo 3R*. En mélangeant ces deux produits, on réalise une nuance quelconque de l'indigo, nuance qui résiste à des lavages répétés. Ces couleurs égalisent facilement et conservent au coton sa douceur naturelle. On teint comme à l'ordinaire, en présence du sel de Glauber et du carbonate de soude, puis on diazote sur la fibre et on développe.

Nous avons parlé dans notre précédente Revue des *couleurs benzonitrols* qu'on emploie en teignant d'abord, puis en copulant sur la fibre avec le diazo de p-nitraniline.

Pour éviter aux teinturiers la peine de préparer le dérivé diazoïque de la p-nitraniline, les fabricants vendent, sous le nom de *développateur Benzonitrol* en pâte, un produit qu'il suffit de dissoudre dans l'eau froide et acidulée, en remuant. La méthode indiquée précédemment devient donc d'une simplicité complète. Après avoir teint avec une couleur benzo nitrol sur bain addi-

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, p. 177. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 192.
(3) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 730.

tionné de sel de Glauber et de carbonate de soude, on dissoudra (pour 100 kilogrammes de coton teint à 2 %), 3 kilogrammes du développateur benzo-nitrol en pâte dans une petite quantité d'eau froide (1/2 à 3/4 de litre), puis on étendra à 30 litres, et on introduira le tout dans 1 500 litres d'eau froide et 2 à 4 litres d'acide chlorhydrique à 19° B. On laisse reposer ce bain pendant une demi-heure, puis on y ajoute avant d'entrer la marchandise :

750 grammes d'acétate de soude
250 — de carbonate de soude.

en solution dans l'eau. On entre la marchandise et on fait tirer une demi-heure, on lave et on savonne. Si l'on emploie en colorant un pourcentage plus élevé que 2 %, on augmentera en proportion les quantités indiquées du développateur et des autres produits.

Sous le nom de *brun benzo-nitrol 2R* on a introduit dans le commerce une nouvelle marque de matière colorante destinée à être employée comme ci-dessus, et qui présente les mêmes avantages que la marque G, dont il a été question précédemment, en fournissant, au lieu d'une nuance brun-jaune, une nuance brun-rouge foncé. Enfin, nous trouvons encore parmi les nouveaux produits des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* un *jaune pour papier R* qui donne une nuance analogue au *jaune de métanil* ; cette couleur se fixe complètement sur le papier, résiste aux acides et ne subit pas de modification au passage au cylindre à sécher. On l'emploie pour teindre, en ajoutant à la pâte à papier 2 % de sulfate d'alumine et 2 % de colle.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* nous présente divers carnets d'échantillons montrant les applications intéressantes que l'on peut faire de produits dont nous avons parlé précédemment, tels que le *Naphtindone BB* (1) pour l'impression, les *Lanafuchsines SG à SB* (1) pour la teinture des tissus de laine avec fils d'effet noirs et de la laine filée pour tissus fantaisie. Dans un autre carnet nous trouvons une série de *Bruns* obtenus par teinture en un seul bain sur tissus de confection pour hommes. Ces nuances, obtenues d'une façon très simple, sont recommandées par les fabricants comme possédant une très bonne résistance à la lumière. La méthode en question consiste à combiner les *bleus Lanacyle* ou le *violet Lanacyle* (3) avec des produits du groupe des colorants pour laine unissant facilement (tropéoline OO, lanafuchsine SG orangé, GG jaune solide, S) ; il faut teindre avec un peu plus de précautions qu'en employant exclusivement des produits de ce groupe ; mais le procédé est néanmoins plus simple que la teinture à l'aide de colorants se fixant au chrome. On garnit le bain avec :

20 % de sulfate de soude
5 — d'acide acétique.

et la quantité voulue de colorant. On entre à 50° le tissu préalablement dégraissé, on chauffe de façon à arriver au bouillon dans 30 minutes environ, puis on ajoute après une demi-heure :

5 % d'acide acétique.

et au bout d'une autre demi-heure :

10 % de bisulfate de soude.

en deux portions successives. On maintient l'ébullition encore pendant 30 à 40 minutes.

S'il faut nuancer avec du bleu, vers la fin de l'opération, on pourra employer le *Cyanol extra* et le *vert acide solide BN*, colorants qui peuvent s'ajouter directement au bain bouillant, tandis que si l'on voulait employer pour cet usage le bleu ou le violet Lanacyle, il faudrait toujours abaisser la température avant d'y ajouter de nouveau du colorant.

La *Manufacture Lyonnaise* nous avait montré l'an dernier les effets que l'on peut obtenir sur coton mercerisé en imprimant d'abord avec de la soude caustique, puis en teignant ensuite avec des couleurs diamines, en mettant à profit la propriété du coton mercerisé de prendre une coloration bien plus intense que le coton ordinaire ; elle nous montre aujourd'hui les effets analogues que l'on peut obtenir sur laine en opérant de la manière suivante. On imprime avec un mélange de :

400 grammes de soude caustique à 40°Bé
400 — de solution d'adragante à 1 : 100
75 — de léiogome
150 — de glycérine.

Après l'impression on lave sans sécher, puis on teint ; il est avantageux de passer, après l'impression, dans un bain renfermant 4 à 5 kilogrammes de chlorhydrate d'ammoniaque par 100 litres et de rincer ensuite à l'eau pure. Il faut choisir pour la teinture des colorants qui unissent facilement et qui permettent d'arriver autant que possible à la nuance voulue sans teindre au bouillon, la différence de nuance étant bien moins sensible après un bouillon prolongé. L'effet sera encore plus prononcé si l'on ajoute au bain de chlorhydrate d'ammoniaque un peu d'acétate de plomb, cette dernière addition ayant pour résultat une coloration plus foncée des endroits imprimés, par suite de la formation dans la laine de sulfures alcalins.

Les matières colorantes employées pour obtenir sur laine, par cette méthode, les doubles teintes

(1) *Moniteur Scientifique*, 1896, p. 250. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1898, p. 178.
(3) *Moniteur Scientifique*, 1897, p. 731.

dont nous avons les échantillons sous les yeux sont, par exemple : le cyanol extra, l'orangé GG, la lanafuchsine SG, le vert acide JJ extra uni.

Ces effets peuvent s'obtenir dans les tissus les plus légers aussi bien que sur les draps, feutres et filés. Une autre carte d'échantillons nous montre des nuances solides à la lumière que l'on peut obtenir sur tissu mi-laine genre Covert-Coats, avec les bleu et violet lanacyle, orangé GG, jaune solide S, lanafuchsine, etc. L'article nouveauté en question est teint en pièce ; la chaîne du tissu est composée de laine peignée, moulinée avec du coton, la trame de laine peignée pure ; il imite les tissus tout laine teints en fil ou en bourre. La laine est teinte au bouillon avec addition de 10 $^0/_0$ de bisulfate de soude, suivant les cas, ou de 2 à 3 $^0/_0$ d'acide acétique, puis de 5 $^0/_0$ de bisulfate. Après avoir bien rincé les pièces, on teint le coton à froid, en bain aussi court que possible, additionné de 10 parties de sulfate de soude par litre d'eau.

Nous avons encore à signaler, non plus une carte d'échantillons, mais un véritable volume intitulé : *Les couleurs diamines dans la teinture des tissus mi-laine*, édité par la Manufacture Lyonnaise et illustré par un grand nombre d'échantillons teints. Dans cette publication, faite avec le plus grand soin, les auteurs passent d'abord en revue les colorants les plus intéressants pour la teinture des tissus mi-laine, en indiquant leurs qualités caractéristiques pour ce genre d'application : après avoir indiqué les principes généraux à observer pour cette teinture, ils examinent les applications spéciales pour chacun des principaux genres de tissus. Le tout est suivi d'échantillons teints sur différents genres de tissus, montrant ainsi les résultats obtenus d'après les observations et les recettes renfermées dans le texte.

La *Manufacture Lyonnaise* a ajouté à ces marques de couleurs diamines les *bleus foncés diamine B et R* qu'on peut employer sur laine, sur coton ou sur tissus mélangés laine et coton, soie et coton. Ces deux matières colorantes sont très solubles ; on teint pour les nuances claires au bouillon avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et pour les nuances foncées avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 15 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Pour les tissus laine et coton on ajoutera 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Les deux produits teignent le coton en nuances bien plus foncées que la laine, et sont destinés à la teinture en un seul bain des bleus foncés ainsi qu'au nuançage. Quant aux tissus soie et coton, il est à remarquer que, tandis que le bleu foncé diamine B teint le coton et la soie en nuances uniformes, le bleu foncé diamine R laisse la soie presque incolore.

Parmi les nouveautés présentées par l'*Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation*, nous signalerons le *bleu indol R* et les nouvelles marques de *noir chromanile 3BF, 2BF, BF, RF à 2RF*.

Le *bleu indol R* est une matière colorante basique destinée à jouer le rôle de substitut d'indigo dans la teinture du coton et du lin. On teint le coton sur mordant de tannin et de tartre émétique additionné de 2 $^0/_0$ d'alun. On entre à tiède, on porte lentement la température à 85° et on la maintient pendant une demi-heure Avec 0,75 $^0/_0$ de colorant, on obtient déjà une jolie nuance bleue, avec 2 $^0/_0$ un bleu indigo foncé. Le bleu indol R est très solide à la lumière et résiste aux lavages alcalins.

Les *noirs chromaniles* sont aussi destinés à la teinture du coton, ce sont des couleurs dites substantives au moyen desquelles on obtient toutes les nuances de noir-bleu au noir foncé solides à la lumière et au lavage après un passage au bichromate de potasse et sulfate de cuivre. On teint au bouillon en bain aussi court que possible avec 6 à 6 1/2 $^0/_0$ de colorant et environ 20 $^0/_0$ de sel de Glauber, on passe ensuite au bouillon pendant une demi-heure sur bain frais renfermant 1 $^0/_0$ de bichromate de potasse et 3 $^0/_0$ de sulfate de cuivre. D'après les fabricants, les nuances ainsi obtenues sur coton sont les seules qui présentent en même temps une bonne résistance au lavage et une solidité complète à la lumière.

L'*Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation* recommande l'emploi du sulfate de cuivre dans la teinture par diazotation avec ses couleurs telles que le *brun Congo G*, les *bruns Chromaniles 2 G et R*, le *brun Colombia R*, la *Chrysamine G*, l'*orangé de toluylène G*, le *bleu de Chicago B*, les *noirs-Zambèse BR à D*, le *noir-Colombia B*. Pour 10 kilogrammes de coton, on teint comme d'habitude avec les couleurs substantives au bain bouillant additionné de sel de Glauber et d'un peu de carbonate de soude et de savon, on lave, puis on entre à la température ordinaire dans un bain renfermant :

100 grammes de p-nitraniline diazotée d'après la méthode connue
300 — de sulfate de cuivre
200 — d'acétate de soude.

On manœuvre pendant une demi-heure, puis on lave. Les nuances ainsi obtenues présenteraient l'avantage de résister beaucoup mieux au lavage, et la plupart d'entre elles celui de très bien résister à l'action de la lumière. Une jolie carte d'échantillons nous montrent les nuances variées préparées par la combinaison des couleurs ci-dessus désignées, en utilisant cette nouvelle méthode ; on peut comparer sur cette carte les teintures directes avec les teintures développées.

On trouvera à la page suivante les réactions principales des matières colorantes nouvelles dont nous avons pu examiner des échantillons nature.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en excès	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude en excès	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude en excès	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bleu corsé	Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cº	Poudre violette à reflet cuivré	Violet très bleu	Bleuit	Bleuit légèrement, puis décolore	Bleuit légèrement, puis décolore	Brun orange
Vert Benzo	»	Poudre noire	Vert	Précipite en flocons verts	Précipite en flocons bleus	Précipite en flocons verts	Violet
Azo fuchsine GN extra	»	Poudre brune	Rouge	Vire au violet et précipite	Jaunit	Jaunit	Violet rouge
Brun Benzo nitrol 2R	»	»	Jaune brun	Violet, puis précipite	Rougit, puis précipite	Pas de changement	Violet rouge
Noir-Noir direct extra	»	Poudre noire	Brun violacé	Pas de changement, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Brunit	Violet bleu
Noir Noir direct E	»	»	»	»	»	»	»
Bleu Diazo indigo B	»	»	Violet bleu	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite partiellement	Bleu
Bleu Diazo 3R	»	»	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Jaunit, puis précipite	»	Bleu
Bleu Lazuline R	»	Poudre violette	Bleu	Pas de changement	Violet, puis précipite	Pas de changement	Vert
Brun Benzo pour chrome	»	Poudre brunâtre	Brun rouge	Précipite	Précipite	Pas de changement, puis precipite	Bleu vert
Bleu Diazo foncé 3B	»	Poudre brun noir	Violet	Bleuit	Bleuit et précipite	Décolore	Violet bleu
Bleu Diamine foncé B	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre bronzée	Bleu	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu
R	»	»	»	Pas de changement, puis précipite	Rougit légèrement, puis précipite	Pas de changement	»
Noir Oxydiamine A	»	Poudre noire	Violet terne	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	»	Bleu
Bleu Indol R	Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation	Poudre brune	Violet bleu	Bleuit	Bleuit et précipite	Rougit	Vert sale
Noir chromanile RF	»	Poudre brun noir	Violet rouge	Violet bleu, puis précipite	Bleuit légèrement, puis précipite	Pas de changement	Bleu indigo
2RF	»	»	Violet bleu	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	»	»
BF	»	»	Violet rouge	Violet bleu, puis précipite	Bleuit légèrement, puis précipite	»	»
2BF	»	»	»	»	»	»	»
3BF	»	»	Violet rougeâtre	»	»	»	»

HISTORIQUE DU GROUPE DES DÉRIVÉS AZOIQUES DES SAFRANINES

Par **M. Ch. Gassmann**.

Aucune découverte n'a porté d'aussi beaux fruits que la réaction diazotante des amines et la copulation des diazoïques résultants avec les phénols, les amines et leurs dérivés. Cette découverte appartient en propre au chimiste anglais P. Griess. Nous n'allons pas trop loin en affirmant que, dans un temps plus ou moins rapproché, la chimie des dérivés diazoïques sera prédominante dans l'industrie des matières colorantes. Nombreux ont été les corps soumis à la diazotation, à compter par centaines ceux qu'on a cherché à copuler. Partant des dérivés amidés les plus simples, nous voyons étendre la réaction diazotante, et l'appliquer jusqu'aux corps les plus compliqués. Le fait que les diazoïques simples non sulfonés fournissent, avec les phénols, des azoïques insolubles, a fait passer plus d'un corps intéressant inaperçu. Il en est ainsi des dérivés azoïques des safranines, dont les représentants, vraiment précieux, n'ont été reconnus tels que bien longtemps après leur découverte. Cette partie de la chimie des matières colorantes est assez peu connue pour que nous l'approfondissions.

Les premiers essais d'obtention de matières colorantes azoïques dérivées de la safranine furent faits en Angleterre, et c'est la bibliographie des brevets anglais qui nous en donne les résultats. C'est en 1881 que Holliday fit les recherches nécessaires pour combiner sur fibre la diazosafranine avec le β-naphtol. A cet effet, il passait le tissu dans une solution fortement alcaline de β-napthol, puis subséquemment dans celle de diazosafranine. Les fruits de ces recherches furent assurés à l'auteur par la prise du brevet anglais n° 1637 de 1881. A part la production d'un colorant bleu sur fibre, Holliday avait décrit également sa préparation en substance. Si le colorant n'a pas été fabriqué déjà à cette époque, c'est que les proportions indiquées par l'inventeur dans le brevet précité étaient tellement irrationnelles que personne n'eût songé à le préparer d'après le procédé qui y était décrit. En analysant ce brevet de près, nous remarquons que Holliday avait bien observé que la molécule de safranine n'exigeait qu'une molécule d'acide nitreux pour la diazotation complète, à l'encontre des données de Beyer et Kegel, que nous verrons plus bas. Par contre, l'exemple qu'il donnait préconise l'emploi de 4 molécules de β-naphtol pour une seule de diazosafranine, proportion absolument irrationnelle pour ce qui concerne la fabrication du bleu en substance. Ceci indique que Holliday avait visé surtout l'application sur fibre. Toutefois, les teintures bleues produites de la sorte n'avaient aucune solidité à l'eau et au savon ; un simple passage en eau distillée enlevait la majeure partie du colorant. Nous retrouvons une notice sur le brevet Holliday dans la « Chemische Industrie, 1882, p. 7 ».

Etant donné que cette patente est peu connue ailleurs qu'en Angleterre, nous en donnons le texte intégral.

A. D. 1881, 14th April. N° 1637. Obtaining Colouring Matters for Colouring Cotton, etc.

Letters patent to Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists, for an Invention of « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

Provisional specification left by the said Thomas Holliday at the Office of the Commissioners of Patents on the 14th April 1881.

Thomas Holliday of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

The improvements relate to the employment of the coal tar colour, known in commerce as saffranine, and which colour I treat with nitrous acid, and combine the product with alpha or beta napthol or mixtures thereof, and which combination may be made in the presence of the fibre.

Specification in pursuance of the conditions of the Letters Patent filed by the said Thomas Holliday in the Great Seal Patent Office on the 13th October 1881.

Thomas Holliday, of the Firm of Read, Holliday, and Sons, of Huddersfield, in the County of York, Manufacturing Chemists. « Improvements in Obtaining Colouring Matters for Use in Colouring Cotton and other Textile Fibres ».

The improvements relate to the coal tar colour, known in commerce as saffranine, and which employment of the colour I treat with nitrous acid, and combine the product with alpha or beta napthol or mixtures thereof, and which combination may be made in the presence of the fibre.

As an example for carrying out these improvements I prepare first a solution of, say, 2 parts of naphtol, I part of caustic soda, and 100 parts of water.

Secondly. A solution composed of 1 part of saffranine in 1000 parts of water, with 2 parts of

muriatic acid, 22 degrees Baumé ; to this latter solution add 10 parts of nitrite of soda solution, 30 degrees Baumé.

I do not however confine myself to this means of azotizing, as other methods may be adopted.

By mixing these respective solutions the colouring matter will be precipitated.

I prefer in mixing these solutions to add the second to the first, but this may be varied.

The combination of the solutions in the presence of the fibre may be effected by first impregnating the fibre with the first mentioned solution, and then with the second solution, and finally with an alkali, so as to fully develope the colour.

The order of the impregnations, as well as the strengths of the solutions, may be varied, care being taken that the azotized saffranine, the napthol, and the fibre are simultaneously present when an alkali operates to develope the colour.

Having thus described my Invention, I would have it understood that what I claim as my Invention is, the obtaining colouring matters for use in colouring cotton and other textile fibres by the employment of the coal tar colour, known as saffranine, in manner substantially as described.

In witness whereof, I, the said Thomas Holliday, have hereunto set my hand and seal, this Twelfth day of October, One thousand eight hundred and eighty one.

Thos. Holliday (l.s.).

Pendant cinq ans, on n'entendit plus parler de colorants azoïques dérivés de la safranine, lorsque la Leipziger Anilin Fabrik Beyer et Kegel entreprit une série de recherches sur les dérivés azoïques de la safranine, probablement sans avoir connaissance des travaux de Holliday ; car, dans leur demande de brevet allemand L. 3337, ils revendiquent également la fabrication des safranine-azo-naphtols. La première de ces demandes, L. 3337, du 21 septembre 1885, comprend les azoïques contenant comme copulant les phénols et les naphtols, ou leurs dérivés sulfonés ; la seconde L 3377, du 21 octobre 1885, demandait la protection légale pour la copulation avec les différentes amines. Nous donnons ici les deux demandes *in extenso*, en nous basant sur les traductions parues dans le *Moniteur scientifique*, 1886, p. 983-985 (septembre).

Brevet L. 3337.

Inscrit le 21 octobre 1885. Exposé le 17 mai 1886.

Procédé de préparation de matières colorantes bleues par la combinaison des diazo-safranines avec les phénols.

Leipziger Anilinfabrik, Beyer et Kegel, à Lindenau Leipzig.

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes bleues par la combinaison des dérivés diazoïques des safranines, obtenues suivant le procédé décrit plus loin avec les phénols et leurs acides sulfoniques.

Description : Les nouvelles matières colorantes que nous avons découvertes se distinguent par leur belle nuance indigo. Nous avons jusqu'ici étudié, au point de vue de fabrication de ces bleus, les safranines suivantes :

a) Safranines obtenues en oxydant un mélange d'une molécule de paraphénylènediamine avec 2 molécules d'une amine primaire, telle que la phénosafranine (résultant de l'oxydation d'une molécule de paraphénylène diamine avec 2 molécules d'aniline) et ses homologues (résultant du remplacement dans la réaction précédente de l'aniline par une toluidine, orthotoluidine, méta ou paratoluidine, ou par l'une des six xylidines connues, ou par la cumidine, ou par un mélange en proportion moléculaire de deux quelconques de ces corps.

b) Safranines formées par la même réaction en substituant à la paraphénylène-diamine un paradiamido-toluène ou un paradiamido-xylène.

Exemple I. — On dissout, dans une quantité suffisante d'eau, 32 kilogrammes de phénosafranine et l'on ajoute au mélange 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique. En ajoutant 7 kilogrammes de nitrite de sodium, on forme le diazodérivé de la phénosafranine que l'on fait couler dans une liqueur contenant 22 kilogrammes de β-naphtol. La matière colorante se forme aussitôt.

Exemple II. — Pour obtenir une couleur bleue analogue à la précédente avec la safranine préparée en oxydant le diamido-toluène avec un mélange d'orthotoluidine et d'aniline, on procède comme suit.

On dissout dans une quantité suffisante d'eau :

Safranine, 35 kilogrammes ; acide chlorhydrique, 25 kilogrammes. On ajoute : nitrite de sodium, 7 kilogrammes et l'on fait couler le produit dans une solution alcaline contenant : β-naphtol-monosulfonate de sodium, 35 kilogrammes.

La matière colorante obtenue avec l'acide β-naphtol-monosulfonique de Schaffer teint le coton mordancé en nuances qui rappellent celle de l'indigo. On précipite la matière colorante formée par le sel, et l'on peut employer directement, pour la teinture ou l'impression, la pâte demeurée

sur filtre. On peut aussi purifier, exprimer et sécher la matière colorante. Avec le phénol, la résorcine, l'α-naphtol ou les autres acides naphtol-monosulfoniques, di ou trisulfoniques, on obtient des résultats tout à fait analogues. Le tableau suivant présente, en regard des constituants des nouvelles matières colorantes, les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

Diazosafranine avec 1 molécule phénol : bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule de résorcine : violet, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule d'α naphtol : bleu, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule de β-naphtol : bleu violacé, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule d'acide α-naphtol-monosulfonique : bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule d'acide β-naphtol-monosulfonique de Schaeffer, brun, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule d'acide β-naphtol disulfonique (pour rouge), violet, insoluble dans l'eau.
» 1 molécule » » (pour jaune), » »
» 2 molécules de phénol : bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules de résorcine : violet, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules de β-naphtol : rouge violacé, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules d'α-naphtol : violet bleu, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules d'acide α-naphtol-monosulfonique : bleu, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules d'acide β-naphtol-monosulfonique : bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 2 molécules » disulfonique R : bleu, soluble dans l'eau.
» 2 molécules » » J : bleu violacé, soluble dans l'eau.

Toutes les indications qui précèdent se rapportent aux matières colorantes obtenues avec la safranine ordinaire, résultant de l'oxydation d'un mélange d'une molécule d'orthotoluène-diamine avec une molécule d'aniline et une molécule d'orthotoluidine.

En opérant de la même manière avec la phénosafranine, on obtient les matières colorantes des nuances suivantes :

Avec 2 molécules de l'acide β-naphtol-monosulfonique de Schaeffer : un rouge bleuté gris.
» » » disulfonique pour rouge : un bleu verdâtre gris
» » β-naphtol : un bleu indigo.
» » d'acide α-naphtol-monosulfonique : un bleu gris.

Addition au brevet précédent, L., n° 3377.

Inscrit le 21 octobre 1885. Exposé le 17 mai 1886.

Objet du brevet. — Cette addition réserve la substitution d'une amine ou d'un acide amidosulfonique aux phénols ou acides phénol-sulfoniques employés, d'après le brevet principal ci-dessus, à la préparation de matières colorantes azoïques dérivées des safranines.

Description : *Exemple* I. — En remplaçant le phénol dans l'exemple I du brevet principal par 18 kilogrammes de diméthylaniline, on obtient une matière colorante, donnant en teinture des nuances mode. *Exemple* II. — Les diazosafranines réagissent également sur les acides amidosulfoniques du type de l'acide naphtionique. Ainsi, en diazotant, suivant le procédé et les proportions indiquées, 32 kilogrammes de phénosafranine et faisant arriver le produit dans une liqueur alcaline, tenant en dissolution 48 kilogrammes d'acide naphtionique, on produit une matière colorante rouge bleuté. On obtient, de la sorte, avec une molécule de diazosafranine et :

1 molécule monométhyl-aniline : un brun, soluble dans l'eau.
1 » xylidine : un violet, soluble dans l'eau.
1 » d'α-naphtylamine : un bleu rougeâtre, soluble dans l'eau.
1 » de cumidine : un rouge brun, soluble dans l'eau.
1 » diméthyl aniline : un bordeaux, soluble dans l'eau.
1 » d'acide α-naphtylamine-sulfonique : un rouge brun, soluble dans l'eau.
1 » du même en liqueur acide : un gris, soluble dans l'eau.
1 » β naphtylamine : un bleu, insoluble dans l'eau.
1 » d'acide naphtylamine-sulfonique : un bleu, soluble dans l'eau.
1 » d'α-amido-β-naphtol : un bordeaux, insoluble dans l'eau.
1 » diphénylamine : un violet, soluble dans l'eau.
1 » d'amido-azobenzol : un bordeaux, soluble dans l'eau.
1 » d'acide amido-azobenzol-sulfonique : un rouge, soluble dans l'eau.
2 molécules de monométhylaniline : un brun, soluble dans l'eau.
2 » de xylidine : un bordeaux bleuté, soluble dans l'eau.
2 » de cumidine : un bordeaux rougeâtre, soluble dans l'eau.
2 » diméthylaniline : un violet, soluble dans l'eau.
2 » β-naphtylamine : un bleu verdâtre, soluble dans l'eau.
2 » d'α-naphtylamine : un bleu, soluble dans l'eau
2 » d'acide β-naphtylamine-sulfonique : un bleu, soluble dans l'eau.
2 » d'α-naphtylamine sulfonique : un bleu, soluble dans l'eau.
2 » d'α-amido β-naphtol : un bordeaux, insoluble dans l'eau.
2 » d'acide α-amido-azobenzol-sulfonique : un rouge cerise, insoluble dans l'eau.

Quelle que soit la safranine employée à la préparation de ces couleurs, les produits offrent des nuances très peu différentes ; au contraire, les différences de nuance s'accentuent beaucoup lorsqu'au lieu de combiner à une diazosafranine une molécule d'un phénol ou d'une amine, l'on en combine deux.

D'autre part, afin de nous permettre l'analyse de la nouveauté de ces brevets, nous résumons le contenu du brevet allemand accordé à la suite des deux demandes précitées. C'est le DRP, n° 38310, Klasse 22 courant, d'après Friedlander, I, p. 541 du 23 septembre 1885, déchu en mars 1887, dont nous résumons la teneur comme suit :

Les safranines produites à l'aide d'amines primaires se transforment, sous l'action de l'acide nitreux en dérivés diazoïques qui se combinent avec les acides naphtol-sulfoniques en donnant des colorants azoïques.

Lorsqu'on traite, par exemple, 35 kilogrammes de safranine en solution chlorhydrique par 7,5 kil. de nitrite, puis qu'on ajoute le mélange à une solution alcaline de 35 kilogrammes de β-naphtol-monosulfonate de sodium (Schaeffer), il se forme un colorant bleu, teignant le coton mordancé en nuance indigo. La solution de la diazosafranine, fait assez curieux, peut se combiner également à deux molécules d'un acide naphtol-monosulfonique ; car on obtient, avec la diazosafranine (produite avec la toluylène diamine, l'orthotoluidine et l'aniline) :

Avec 1 molécule d'acide α-naphtol-α-sulfonique : un bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 1 » d'acide β naphtoldisulfonique R du brevet allemand, n° 33916, des violets solubles.
» 1 » d'acide β-naphtoldisulfonique J du brevet allemand, n° 33016, des violets solubles.
» 2 » d'acide β-naphtolmonosulfonique (Schaeffer) : un bordeaux, insoluble dans l'eau.
» 2 » d'acide α-naphtolmonosulfonique : un bleu, insoluble dans l'eau.
» 2 » d'acide β-naphtoldisulfonique R : un bleu, soluble.
» 2 » » » J : un bleu violacé, soluble.

Avec la phénosafranine diazotée, ce procédé fournit :

Avec 2 molécules d'acide β-naphtolmonosulfonique Schaeffer : un bleu rougeâtre grisaillant.
» 2 » d'acide β-naphtoldisulfonique R : un bleu-vert gris.

Ces colorants s'apprêtent surtout pour le coton et sont très solides.

Revendications. — Procédé de préparation de colorants bleus par copulation des acides β naphtolmono et disulfoniques R et J avec les dérivés diazoïques des safranines suivantes :

a) Safranines, obtenues par oxydation d'un mélange d'une molécule de paraphénylènediamine avec 2 molécules de monoamines primaires (paraphénylènediamine et aniline) ; en outre la safranine dérivée de la paraphénylènediamine, d'un molécule d'aniline et d'un molécule d'orthotoluidine (on peut y remplacer l'orthotoluidine par ses isomères méta ou para, ou par une des six xylidines connues ou par l'une des cumidines.

b) Safranines obtenues en remplaçant la paraphénylènediamine citée dans l'alinéa (*a*) par du paradiamidotoluène ou xylène.

Analysons ce brevet. A première vue, ce qui nous frappe, c'est la disparition des phénols et naphtols, spécifiés dans la demande, du texte accordé du brevet définitif. D'autre part, à côté de beaucoup d'autres exemples, nous voyons que la formation de la safranine azo-β-naphtol, donnée dans la demande primitive, conclut pour l'application d'une molécule de diazosafranine, à celle d'un excès de β-naphtol, soit de une molécule et demie, ce qui n'est pas rationnel. Néanmoins, en s'en tenant à cet exemple, et en le reproduisant selon les règles de l'art, on peut arriver à un produit industriel.

Quant au finissage de ce produit après copulation, l'exemple cité n'en dit rien ; mais l'analogie nous pousse forcément à suivre les traces du mode opératoire indiqué pour la préparation du dérivé de l'acide β-naphtol monosulfonique de Schaeffer, décrit tout au long et préconisant la précipitation par le sel marin, etc. En répétant cette préparation, nous sommes frappés d'une chose : le colorant obtenu d'après l'exemple I, après avoir été filtré, lavé à l'eau et pressé, n'est *pas insoluble* dans l'eau, comme l'indique par erreur le tableau du *Moniteur* (citation précédente), mais simplement peu soluble. Ce colorant teint le coton tanné en nuances bleu-indigo comme l'indique le brevet, nuances un peu moins pures que celles des safranine-azonaphtols actuels du commerce.

L'élimination des phénols et des naphtols libres du texte du brevet définitif, exécutée un peu tardivement, provient sans doute du Patentamt allemand qui a dû prendre connaissance du brevet Holliday.

La seconde demande de brevet allemand de Beyer et Kegel L 3377 a été refusée (v. Friedlander I, p. 541).

Un autre point bien obscur dans le brevet allemand précité, c'est la copulation d'une molécule de safranines diazotées avec 2 molécules d'un phénol ou de ses dérivés sulfonés. Connaissant la difficulté qu'on a à tétrazoter la safranine (voir Nietzki, Ber. XVI, 470), il est fort probable que Beyer et Kegel n'ont jamais essayé cette réaction, et la formation des colorants résultants a été sans doute une chimère.

Quels ont été les résultats de ce brevet ? Beyer et Kegel ont mis en vente, quoique dans une mesure restreinte, la safranine azo-β-naphtol. L'époque était mal choisie, car on en était à l'apparition du bleu de Meldola, du bleu méthylène et des bleus directs, produits infiniment moins

coûteux et présentant à cette époque assez de solidité pour leur emploi, quoique le bleu de Meldola, dont voici la formule pour mémoire :

O

Az

$= Az(CH^3)^2Cl$

eût, comparé à la safranine azo-β-naphtol, l'inconvénient de rougir à l'alcali (sa base étant rouge), tandis que le dérivé safranineazoïque, dont nous nous entretenons, ne change pas avec ce réactif, la base restant bleue. Effectivement, le colorant disparut, après quelque temps, du marché, et nous ne croyons pas faire erreur en expliquant cet échec par l'emplacement de l'usine Beyer et Kegel (située dans un endroit éloigné de la Prusse occidentale, tandis que la maison mère se trouvait en Saxe) et en l'attribuant d'autre part aux conditions onéreuses d'achat de la safranine et des autres matières premières. Ces raisons concordent d'ailleurs avec celles indiquées par Friedlander, (remarque. I, page 541).

Malgré les inexactitudes de ce brevet que nous venons de relever, il mérite pourtant une grande attention, ayant été la base de la chimie des dérivés azoïques de la safranine ; d'autre part, nous ne devons pas oublier qu'à cette époque la chimie des safranines était infiniment plus obscure qu'à l'heure actuelle où une série de travaux ont illustré la connaissance de ces corps. Parmi ces études, une des premières a été celle d'Andresen « Ueber safranin u. Methylenblau » (Ber. XIX, p. 2212), dans laquelle cet auteur démontre que « la safranine ne se combine qu'avec une molécule de β-naphtol ou d'un acide naphtol sulfonique en fournissant des colorants bleus-vert bien caractérisés ».

D'autre part, l'extrait du brevet allemand Beyer et Kegel, n° 38310 dans les « Fortschritte der Theerfarbenfabrikation » de Friedlaender fait la juste remarque que la diazosafranine n'est susceptible de s'unir qu'à une seule molécule d'un copulant. Si l'on s'en tient donc à ces deux citations, et si on les met en rapport avec l'extrait de la demande de brevet allemand que nous avons donné dans le *Moniteur* 1886 (v. plus haut), si l'on réduit par conséquent la quantité de β-naphtol employé à une molécule pour une seule de diazosafranine, on obtiendra sans difficulté une safranine azo-β-naphtol bien soluble dans l'eau, et le produit engendré ainsi correspondra à toutes les exigences de l'industrie.

L'étude de l'application de la safranine azo-β-naphtol sur la fibre en y produisant le colorant, d'après les données de Holliday, nous mène chronologiquement vers la publication des essais de Horace Kœchlin et Galland donnée dans l'Agenda du chimiste de 1890. Cherchant à obtenir, à côté du rouge, de l'orangé, du puce, du prune, du grenat, par impression d'un diazoïque sur un fond de tissu préparé en β-naphtolate et séché, du bleu, ils ont essayé la diazosafranine dans ce sens.

Rien n'était évidemment plus naturel que de produire la combinaison, selon les données adoptées dans l'industrie des matières colorantes, en présence d'acétate de soude, et la méthode indiquée dans l'agenda du chimiste a bien comme base ce genre de copulation. C'est en cela que le procédé Holliday, qui copule en solution alcaline, diffère de celui employé par Horace Kœchlin. Toutefois le bleu de safranine azo-β-naphtol, produit de cette manière, ne put être introduit dans l'industrie, car, comme le rose tendre obtenu par impression d'acide naphtonique diazoté sur fond plaqué en β-naphtol, indiqué également dans le même travail de Horace Kœchlin, ce bleu ne résistait nullement au lavage, vu sa solibilité dans l'eau, et partagea le sort de l'article de Holliday ; il fut abandonné uniquement pour cette raison, comme le fait remarquer I. Herzfeld dans son Manuel de la teinture et du blanchiment.

Nous trouvons également une traduction de l'article de Horace Kœchlin et Galland dans la *Chemiker Zeitung*, *Chemisches Repertorium*, 1890, page 165 et dans la *Farber-Zeitung*, Leipzig, 1890, page 174.

Ayant parcouru toutes ces citations, analysons-les un peu. Lauber dit textuellement : « Le bleu de safranine, produit d'après la méthode de Horace Kœchlin et Galland, n'a pu être appliqué, attendu qu'il était trop peu solide ».

En quoi consistait ce manque de solidité ? Nous savons que les propriétés caractéristiques de ces bleus sont leur solidité à la lumière, à l'alcali et aux acides. Que demande-t-on encore en fait de solidité aux couleurs naphtol, car c'est à ces exigences qu'il faut se borner, puisque personne n'aura l'idée de vouloir combiner du rouge de β-naphtylamine-azo-β naphtol avec du bleu d'alizarine ? La résistance au chlore ? Non ; tout au plus un peu de solidité au frottement et surtout celle à l'eau. C'est surtout ce point que Lauber a visé. Quelle est la conclusion qu'on doit en tirer ? C'est que les safranines-azo-naphtols insolubles, produites en solution très alcaline caustique, et les safranines solubles, préparées d'après les méthodes rationnelles et industrielles de copulation étaient parfaitement connues en 1889 l'agenda du chimiste, de 1890 ayant paru dès le commencement de l'année qu'il porte en titre (1).

(1) L'auteur le possédait lui-même en mars 1890.

Si Beyer et Kegel, Horace Kœchlin et Galland n'ont pas réussi dans leurs efforts pour introduire la diazosafranine d'une façon durable dans la manufacture des matières colorantes et dans la pratique de l'impression et de la teinture, les fabricants allemands ont été plus heureux au commencement de 1890.

Procédons chronologiquement. La première usine qui reprit l'étude des diazosafranines fut la Badische Anilin-und Sodafabrik.

Dans le cours de ses travaux, elle trouva qu'en combinant la diazosafranine en présence d'un énorme excès d'alcali caustique, il se formait un produit insoluble dans l'eau. Ce manque de solubilité est dû, d'après les données de la Badische dans son brevet allemand 85690, à la présence d'alcalis et de sels inorganiques qui s'y trouvent mélangés. Afin d'avoir un aperçu de la littérature chimique qui s'y rapporte, nous donnerons ci-dessous le résumé du brevet allemand 61692 : (v. *Friedlaender*, III, p. 794 et 795).

Brevet allemand n° 61692 Kl. 22. Badische Anilin und Sodafabrik à Ludwigshafen. Procédé de préparation de colorants solubles à l'eau, violets et bleus, à l'aide de diazosafranine. Du 20 mars 1891, exposé le 2 juillet 1892, accordé le 17 février 1893.

Les colorants azoïques préparés à l'aide de safranines diazotées n'ont servi que très peu dans l'industrie, ayant été peu remarqués. La Société Beyer et Kegel a bien obtenu un brevet allemand n° 38310 du 23 septembre 1885 pour la préparation de colorants à l'aide de certaines diazosafranines et d'acides naphtolsulfoniques ; toutefois les colorants préparés d'après ce brevet sont d'une valeur tinctoriale secondaire, et le brevet tomba.

Les combinaisons de diazosafranines avec les naphtols non sulfonés n'y sont pas mentionnées, et n'ont été citées que passagèrement dans la littérature chimique comme précipités insolubles.

Les azoïques des naphtols, obtenus avec certaines diazosafranines agissant et les naphtols, se sont révélés comme ayant un caractère basique très prononcé et se combinant avec les acides en fournissant des sels colorants solubles. Ces nouvelles matières colorantes se distinguent surtout par le fait que, non seulement elles se fixent sur coton mordancé au tannin émétique, mais montent également sur cette fibre non mordancée, en donnant des nuances violettes à bleues, ressemblant à l'indigo dans les tons les plus nourris, et que les teintures ainsi obtenues sont caractérisées par une solidité surprenante à la lumière et à l'air, se distinguant dans ces points de la plupart des autres couleurs d'aniline.

Les colorants safranineazoïques sont également utilisables sur d'autres fibres végétales, ainsi que sur soie.

Parmi les différents composés salins des safranine azonaphtols, nous avons trouvé, comme étant les plus faciles à employer, les chlorhydrates et les acétates ; d'autre part, les sulfates, nitrates, oxalates et tartrates sont utilisables comme colorants solubles dans l'eau.

Les exemples suivants rendent compte de la préparation de ces colorants :

Exemple I. — 7 kilogrammes de safranine T (obtenue par oxydation d'un mélange d'une molécule de toluylènediamine, d'une molécule d'orthotoluidine et d'une molécule d'aniline), sont diazotés à 0° en solution d'environ 1 $^0/_0$ avec 23 kilogrammes d'acide chlorhydrique de densité 1,15 et 20 litres d'une solution de nitrite sodique à 10 $^0/_0$. On coule ensuite cette solution diazoïque, en remuant, dans la dissolution glacée de 3 kilogrammes de β-naphtol dans 160 litres d'eau et 23 kilogrammes de soude caustique à 40° B.

Le précipité noir violacé formé est filtré après avoir été remué quelques heures, bien lavé à l'eau, suspendu dans environ 400 litres d'eau, et le mélange est laissé en contact à 30-40° C. avec 45 kilogrammes d'acide chlorhydrique de densité 1,15, jusqu'à ce que la solution, primitivement violette, se soit reprécipitée. On laissse refroidir, on filtre, on presse et on sèche à environ 30° C.

Le colorant obtenu de cette façon se présente, sec, à l'état d'une poudre foncée à reflet bronzé. Il se dissout dans l'eau en violet ; l'acide chlorhydrique fort précipite ces solutions en bleu-violet. Les alcalis précipitent la base à l'état de poudre brune violacée.

Insoluble dans l'alcool et dans l'éther, cette matière colorante se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en jaune verdâtre sale, coloration qui, en diluant avec l'eau, passe successivement au bleu-vert, au bleu et au violet.

Etant donné le fait que les sels de safranine azonaphtols se décomposent lorsqu'on les chauffe avec un excès d'acide, il est plus avantageux de ne pas les sécher, et de les employer directement sous forme de pâtes.

A cet effet, on ajoute peu à peu à la base délayée dans l'eau la quantité nécessaire d'acide qu'on détermine en essayant la solubilité de la pâte obtenue dans l'eau. Il faut, par exemple, pour l'obtention du chlorhydrate de safranine-azo-β-naphtol, préparé selon la méthode précitée en partant de 7 kilogrammes de safranine T, environ 2,2 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 33 $^0/_0$.

Les sels formés avec les autres acides énumérés ci-dessus sont préparés de la même manière en pâtes.

Exemple II. — 6,6 kil. de phénosafranine sont dissous selon la méthode indiquée dans l'exemple I et combinés avec 3 kilogrammes de β-naphtol.

Le finissage se fait exactement selon le procédé décrit dans l'exemple I.

Le colorant sec (chlorhydrate) se présente en poudre foncée à reflet cantharide, se dissolvant dans l'eau en violet ; l'acide chlorhydrique fort précipite le chlorhydrate à l'état de précipité violet, les alcalis donnent une précipitation bleue-noire. Les teintures sur coton sont bien plus rougeâtres que celles préparées avec le colorant dérivé de la safranine T.

Exemple III. — 7.7 kilogrammes de safranine AS (produite par oxydation d'un mélange équimoléculaire de paramidodiméthylaniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine), sont diazotés comme dans l'exemple I et combinés avec 3 kilogrammes de β-naphtol. La transformation en sel soluble se fait selon l'exemple I.

Le colorant qui en résulte ressemble, à ceux des exemples I et II ; il en diffère par le fait qu'il teint le coton non préparé ou mordancé au tannin en bleu pur.

En employant l'α-naphtol à la place du β-naphtol dans les trois exemples précités, on procède de la même manière. Les colorants obtenus de cette façon sont un peu moins solubles dans l'eau froide, leurs autres propriétés ressemblant toutefois à celles des safranine azo-β-naphtols.

Objet de la demande : Procédé de préparation de colorants violets à bleus, d'une solidité remarquable aux alcalis et à la lumière, consistant à transformer en sels solubles les bases de colorants insolubles, obtenues par combinaison des dérivés diazoïques de la phénosafranine, de la safranine T (dérivée de la toluylènediamine, de l'orthotoluidine et de l'aniline) ou de la safranine AS (formée avec l'amidodiméthylaniline, l'orthotoluidine et la paratoluidine), avec l'α et le β-naphtol, en les traitant par des acides, tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, tartrique, acétique et oxalique.

Les pendants de ce brevet dans d'autres pays sont les brevets français n° 212276, anglais n° 4543 de 1891 et 18769 de 1893, et les américains (Etats-Unis), n°s 524251, 524252, 524253, 524254 (P. Julius assigned to Badische Anilin und Sodafabrik). Ces quatre patentes américaines ont comme objet la combinaison de la safranine et de la diméthylsafranine avec l'α et le β-naphtol et les procédés de teinture avec ces colorants. Dans le *Moniteur* nous retrouvons le brevet allemand en 1892, à l'état de demande B. 11773.

Comme nous l'avons dit plus haut, la Badische reconnut ensuite que les safranines azonaphtols insolubles se transforment par simple lavage à l'eau en produits solubles. Sa découverte se trouve consignée dans le brevet allemand 85690 du 30 juin 1894 (V. *Moniteur* 1896, brevets, p. 154). Pour mémoire, nous donnons le résumé de ce brevet :

Couleurs safranineazoïques violettes et bleues, solubles à l'eau, par Badische Anilin u. Sodafabrik, à Ludwigshafen (Br. allemand, 85690. — 30 juin 1894.)

Les safranineazonaphtols décrits dans notre brevet 61692 fournissent des sels dont la solubilité dans l'eau n'est pas suffisante pour l'emploi commode en teinture et en impression. Nous avons reconnu que ces corps non salifiés sont suffisamment solubles dans l'eau pure, lorsqu'ils ont été, par lavage, débarrassés à fond de tous corps étrangers. Pratiquement, on les lave à l'eau pure jusqu'à ce que celle-ci commence à se colorer en violet intense. Les bases colorantes lavées remplacent avantageusement, pour monter les bains de teinture ou composer les couleurs d'impression, les sels que nous avons précédemment décrits. Elles se prêtent plus facilement à la préparation de laques métallo-tanniques.

Analysant ces deux brevets, nous sommes en droit de nous demander quelle est leur nouveauté. En premier lieu, ce qui nous frappe, c'est l'énorme excès d'alcali employé dans la copulation.

Le but proposé, dans cette opération, paraît, d'après le brevet, d'isoler les bases des colorants. Mais alors, n'y a-t-il pas un autre moyen, courant dans l'industrie des matières colorantes : le sel, qui est un si bon précipitant, et qui, comme nous le verrons plus bas, rend d'excellents services dans ce sens ? La Badische inaugure là une manière d'isoler les matières colorantes qui est unique dans son genre : Tandis qu'en se basant sur l'exemple I de la demande de brevet Beyer et Kegel L., 3377, et sur les méthodes appliquées généralement dans l'industrie des colorants azoïques, on peut obtenir, sans aucune difficulté, les safranines-azo-naphtols en combinant en solution faiblement alcalino-carbonique, de manière à employer la quantité de soude caustique strictement nécessaire à la dissolution du naphtol et la proportion de carbonate sodique en petit excès sur celle exigée pour saturer l'acide en excès, puis isolant, d'après les méthodes courantes, le produit soluble, la Badische partage la préparation de ces corps solubles en deux phases ; elle commence par précipiter la base du colorant par une trop grande quantité d'alcali caustique et retransforme ensuite cette base en sel avec un acide.

Si nous travaillons, par contre, comme nous venons de le dire, d'après l'exemple du *Moniteur scientifique* (brevet Beyer et Kegel L., 3337), en combinant la diazosafranine avec le β-naphtolate de sodium en présence d'un petit excès de carbonate de soude, l'alcali employé ne suffira pas pour mettre en liberté la base en saturant l'acide chlorhydrique du chlorhydrate du colorant, et nous obtiendrons directement dans une seule opération la safranine-azo-β-naphtol soluble.

Ces données se confirment surtout lorsqu'on combine ce mode opératoire avec les indications précitées d'Andresen et de Friedlaender.

Détaillons ensuite un peu le brevet allemand DRP 85690.

Afin d'expliquer son procédé, la Badische admet deux formes de la bases de safranineazo-β-naphtol : l'une soluble, l'autre insoluble dans l'eau, celle-ci se transformant par lavage à l'eau en la première modification, qui se formerait elle même en présence d'un grand excès d'alcali.

Cette singulière hypothèse n'est en rien documentée ; le propriétaire du brevet se contente simplement de l'émettre sans aucun commentaire. Nous ne sommes nullement de cet avis. Le brevet 85690 ne peut être considéré que comme une extension du brevet 61692, attendu que tout nous porte à croire que la base puissante du colorant absorbe, pendant le lavage, de l'acide carbonique, et forme un carbonate soluble L'extension du brevet 61692 viserait donc simplement l'emploi d'acide carbonique, comme élément solubilisant.

Effectivement, la base de safranine azo-β-naphtol se dissout bien mieux dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau distillée, où elle reste absolument insoluble, si l'on a soin *d'éviter toute présence d acide carbonique.* Plusieurs travaux confirment cette opinion (V. *Chemiker Zeitung*, 1896, p. 330, *Friedlaender Chemiker Zeitung*, 1896, p. 882).

Le produit des brevets allemands 61692 et 85690 fut le bleu indoïne que la Badische vend sous forme de pâte et en poudre ; cette dernière manière de présenter les colorants ne fut employée que plus tard. Le principal emploi du bleu indoïne réside dans la teinture des bleus très foncés sur tannin émétique ; étant donné sa solidité aux alcalis et à la lumière, on l'a surtout poussé comme concurrent de l'indigo.

Peu de temps après l'apparition du bleu indoïne, la maison Kalle et Cie de Biebrich-s-Rhin mit en vente les couleurs « diazine » (Diazinfarben) (V. *Chemische Industrie*, année 1896, p. 546).

En envisageant de près ces colorants, nous voyons que le bleu diazine BR est la safranine-azo-β-naphtol ; le noir diazine, la safranine-azo-phénol ; le vert diazine, la safranine-azo-diméthylaniline. A l'encontre de ces colorants en pâte, mis primitivement en vente par la Badische (les poudres n'apparurent que plus tard), les couleurs diazine ont été présentées immédiatement à l'état de poudres bien solubles. Cette maison fabrique les couleurs diazines en se basant sur la demande de brevet allemand L 3337 de Beyer et Kegel, publiée dans le *Moniteur*, sur la publication d'Andresen, ainsi que sur le brevet Holliday que nous avons reproduit du (V. plus haut).

Peu de temps après les maisons Kalle et Cie, Leopold Cassella et Cie et leurs concessionnaires français, la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, vinrent concurrencer le bleu indoïne avec leur naphtindone. Ce colorant qui, par le talent qu'émirent ses auteurs à le lancer, éveilla partout l'attention. était basé dans sa préparation sur les principes suivants :

Liebermann avait prétendu (Voir *Berichte*, XVI, p. 2859), que l'α-naphtol seul, d'après ses recherches, était susceptible de se combiner avec les diazoïques en solution acide, et que son isomère, le β-naphtol. par contre, n'avait pas la même propriété. Bien que cette assertion ait été prouvée mal fondée un an après par O. Korn, (*Berichte*, XVII, p. 906), qui prouve que le β-naphtol pouvait être copulé aux diazoïques en présence d'acides, et que le résultat de ces recherches ait été publié, L. Cassella et Cie se basèrent, dans leur demande de brevet allemand, sur les données de Liebermann, et revendiquèrent l'application de la copulation des diazosafranines et du β naphtol en solution acide organique, de préférence acétique, comme leur propriété. Effectivement, comme ils le disent, les diazo-safranines sont des corps tellement instables qu'ils se décomposent au moindre contact alcalin ; mais, néanmoins, la copulation du β-naphtol en solution acide (acétique) est une des manières d'opérer courantes de l'industrie chimique, et ne peut être qu'assimilée au procédé de la demande de brevet L 3337 (Beyer et Kegel), comme tour de main spécial. Toutefois, si le procédé brutal du brevet allemand 61692 est une invention, (car tout chimiste expérimenté évite dans les copulations la présence d'alcali caustique qui détériore les diazos), celle de Cassella est infiniment plus fine. Aussi, le brevet allemand 85932 fut accordé à la maison L. Cassella pour les raisons indiquées (Brevet allemand 85932 du 12 février 1895 (V. *Moniteur scientifique*, 1896, brevets, page 155). Cette même maison breveta son procédé dans d'autres pays. (Brevet français n°s 245 239 du 19 février 1895. Moniteur, brevets 1896).

La série des brevets safranine azo-β-naphtol devient maintenant des plus intéressantes, étant donné qu'elle in lique pour chaque prétendue « invention » un tour de main de copulation courant que personne n'aurait jamais songé à breveter. Elle est le mieux représentée dans la bibliographie des brevets allemands. C'est d'elle que nous tirerons aussi nos conclusions. C'est ainsi que Dahl et Cie prétendent avoir fait une invention, consignée dans le brevet allemand 91 721 (*Moniteur*, 1897, brevets 145), en faisant réagir une molécule de chlorure de diazosafranine neutre sur une molécule de β-naphtolate de sodium, ne contenant pas d'excès d'alcali. Après les indications du *Moniteur*, (1896, p. 933 et suiv.), dans la demande de brevet 3 367, le corps obtenu, d'après Dahl et Cie, et le bleu indoïne étant identiques avec le résultat de l'exemple I du brevet Beyer et Kegel que nous venons d'invoquer, et après la publication d'Andresen, on se demande comment on peut réclamer pour cette réaction le titre d invention. On voit qu'en procédant de cette manière, on peut obtenir un nombre incalculable de nouveaux brevets pour la fabrication des corps qui nous intéressent en ce moment. Il suffirait, par exemple, de varier l'acide nécessaire à

la diazotation, ou l'alcali, comme nous le constaterons d'ailleurs effectivement, ou encore d'alterner *ad libitum* les rapports de l'acide diazotant et de l'alcali ou de son équivalent qui doit le saturer après coup.

Jusqu'à présent, la maison Dahl et Cie n'a pas lancé dans le commerce le produit de son invention. Par contre, une pléiade d'autres brevets, pour lesquels nous ne ferons que rappeler notre critique du brevet Dahl, sont venus s'ajouter à la série. C'est ainsi que les Farbwerke Hoechst (Compagnie parisienne), ont obtenu le brevet allemand 42015 du 30 juin 1895 pour un procédé consistant à introduire du β-naphtol en poudre fine dans la solution chlorhydrique de la diazosafranine (V. *Moniteur*, 1897, brevets, p. 147). Le produit bien soluble qui en résulte (il se précipite directement) après lavage et dessiccation, se trouve dans le commerce sous le nom de bleu Janus ; destiné surtout à la teinture des tissus mi-laine.

Les deux « inventions » que prétendent avoir faites les Farbenfabriken Bayer à Elberfeld sont du même style. Le brevet français de cette maison, n° 245239 revendique « l'invention » de copuler la diazosafranine avec le β-naphtol iodé en présence d'une quantité suffisante de carbonate sodique, afin que le liquide résultant soit absolument neutre à la fin de la réaction. Nous nous abstiendrons de juger cette variante de copulation, qui est l'équivalente de celle de Dahl au point de vue du corps à obtenir. Le second brevet, le n° 95483 allemand (V. *Moniteur*, 1898, brevets, p. 122), préconise la copulation en présence d'ammoniaque ; il se base sur le fait que la safranine-azo-β-naphtol étant une base plus énergique que l'ammoniaque, cet agent ne saurait la précipiter. Nous n'y voyons qu'une originalité : l'emploi, très curieux, comme l'indique le brevet précité, de l'ammoniaque coûteuse en remplacement d'alcalis infiniment moins chers. On sait d'ailleurs fort bien que la tendance de l'ammoniaque à fonctionner comme alcali en présence d'un corps copulant est bien supérieure à celle qu'elle possède de former des dérivés diazoamidés. Le résultat de ce brevet a été le bleu indigène (Indigenblau), qui a été introduit dans l'industrie tinctoriale par les Farbenfabriken il y a peu de temps.

On peut juger de l'importance que possède la safranine-azo-β-naphtol, si nous considérons qu'outre les maisons dont nous venons d'énumérer les brevets, plusieurs autres fabriquent ce corps, n'ayant aucun brevet à leur appui. C'est ainsi que l'Actiengesellschaft für Anilin fabrication, le vend sous le nom de « bleu indol », le recommandant aussi bien pour la jute directement que pour le coton tanné ; que la maison K. Œhler d'Offenbach l'a mis dans le commerce sous la désignation « Bleu solide B pour coton » et qu'enfin le produit désigné par la Société anonyme de Saint-Denis sous le nom de bleu Madras B pourrait bien être identique avec ce colorant azoïque. Comme nous l'avons dit de la maison Kalle et Cie, ces usines, dans la préparation de ce corps, se servent sans doute des indications du *Moniteur Scientifique*, (1886, p. 982), dans l'exemple I de la demande de brevet L 3337, en combinant les composants d'après les méthodes usuelles. La maison Beyer et Kegel avait également déposé un brevet français n° 171988 qui contient aussi un exemple pour la préparation de la safranine-azo-β-naphtol.

Il est fort rare de voir un colorant, dont la préparation et les propriétés étaient manifestement connues et publiées, ne prendre une place dans l'industrie que six ans après son invention, grâce aux efforts d'autres maisons. Car, comme on le voit dans les textes de brevets (V. *Moniteur*, 1886, p. 583 et suiv), Beyer et Kegel s'étaient bien rendu compte des propriétés tinctoriales des colorants safranine-azoïques, en recommandant leur emploi sur coton mordancé au tannin-émétique. Ils en étaient même arrivés à préconiser la safranine azo β-naphtol et son analogue dérivé de l'acide β-naphtolsulfonique Schaeffer 2 : 7 comme substituts d'indigo (V *Moniteur*, 1886, p. 583 et suivantes), en reconnaissant leurs qualités de solidité (V. Brevet allemand DRP, n° 38310).

Les propriétés basiques de ces colorants n'ont rien de surprenant. Songeons d'abord au caractère excessivement basique de la safranine, de la diazosafranine (1), et même du phénazonium provenant du groupement azonium, et ensuite au fait que l'introduction du groupe azoïque en ortho par rapport à l'hydroxyle du β-naphtol enlève à celui-ci tout caractère acide, si faible qu'il soit, en ne lui laissant qu'une fonction neutre. D'autre part, l'introduction d'un hydroxyle phénolique dans le bleu de Meldola, qui nous donne comme résultat la muscarine, n'affaiblit pas le caractère basique de la plus simple des oxazines, base bien moins énergique que la safranine que nous venons de citer. Il en est de même de la rhodamine qui, malgré le groupement carboxylique, donc acide, qu'elle contient, est une base forte, et des bleus de rosaniline sulfonés qui conservent leur caractère basique, se fixant sur coton préparé au tannate antimoneux, quoiqu'elles contiennent un ou des radicaux sulfoniques, bien acides pourtant. Les safranines-azoïques que nous avons considérées doivent toutes leur caractère au résidu de l'aposafranine et de l'azonium. Aussi n'y a-t-il que les alcalis fortement caustiques qui mettent en liberté les bases, celles-ci formant même des carbonates. Le caractère du second composant va même jusqu'à disparaître et c'est ainsi que le vert diazine (safranine-azo-diméthylaniline) ne montre pas les virages coutumiers aux aminoazoïques.

---

(1) Nietzki. — *Chemie der organischen Farbstoffe.*

Beyer et Kegel avaient bien indiqué la formation d'un colorant en combinant la diazosafranine avec la diméthylaniline ; mais ils n'ont sans doute pas obtenu ce colorant pur ; en le combinant en solution acide, la lenteur de la combinaison provoque une décomposition partielle de la diazosafranine en safranol rouge. La résultante du vert, qu'on devait obtenir, et du rouge ainsi obtenu donnait le bordeaux indiqué dans la demande du brevet allemand L. n° 3377 (*Moniteur*, 1886, p. 985).

Parmi les dérivés safranineazoïque commerciaux, la safranineazophénol et la safraninediméthylamine ont pris une certaine importance. Le premier représente le noir diazine (Kalle) et le gris Janus (Hoechst) ; le second, le vert diazine (Kalle) et le vert Janus (Hoechst) ; la maison Cassella s'est aussi partiellement intéressée à ces colorants. Se basant sur les inexactitudes de la demande du brevet L. n° 3377, Cassella et la Manufacture lyonnaise ont obtenu des brevets pour la préparation des verts de la série safranineazodiméthylaniline. Il est dit dans le brevet allemand n° 95668 du 17 mars 1897 (v. *Moniteur*, 1898, brevets p. 123) que les combinaisons diazoïques des safranines réagissent avec les sels inorganiques des dialcolylanilines en fournissant des colorants azoïques rouges-violets, mais qu'en présence d'acides organiques, la réaction se passe autrement et qu'il y a production de colorants bleus-verts allant au vert.

La copulation se fait donc en présence d'acétate ou même de carbonate de sodium. Remarquons qu'en travaillant inexactement, ce procédé fournira facilement, non le vert désiré, mais le produit obtenu par Beyer et Kegel (*Moniteur*, 1886, p. 985). Les bleus et les verts obtenus d'après le brevet 95668 seraient plus résistants au vaporisage que les safranines-azo naphtols que cette opération scinde en détruisant la couleur. Parmi les brevets qui ont été pris dans la série, nous remarquons ceux qui copulent les diazosafranines avec la $\beta_1\beta_4$ dioxynaphtaline, les naphtols et les aminonaphtols, ces derniers corps étant des bleus au tannin, brevetés par Cassela (brevet allemand 78875), les premiers des noirs revendiqués par la Société pour l'Industrie chimique de Bâle (brevet allemand 83212 $\frac{\text{26 Janvier 1895}}{\text{3 Octobre 1895}}$, *Moniteur*, 1896, brevets p. 60). Cette dernière patente dit qu'à l'encontre des combinaisons avec les $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\beta_3$, $\beta_1\beta_3$ dioxynaphtalines qui sont insolubles, le dérivé $\beta_1\beta_4$ présente une solubilité parfaite, quoique la combinaison se prépare en solution alcaline caustique d'après les règles ordinaires de copulation. Nous ne savons pas toutefois si ces produits ont été mises en vente.

D'autre part, Beyer et Kegel ayant déjà décrit les combinaisons safranineazoïques des naphtylamines, dont le dérivé β est dit insoluble dans leur demande refusée L n° 3377, les Farbwerke Hoechst ont demandé la protection des combinaisons azoïques des dialcoylsafranines et des naphtylamines, celles de l'α étant des bleus purs, les dérivés β des verts-bleus (brevet français 270584 du $\frac{\text{18 septembre 1897}}{\text{7 janvier 1898}}$ et addition subséquente, *Moniteur*, 1898, brevets, p. 128). Nous n'avons pas pu apprécier la valeur réelle de cette invention, vu qu'aucun produit s'y rapportant ne paraît exister dans le commerce.

Les Farbwerke Hoechst ont encore breveté des combinaisons azoïques mixtes dérivées des bases amidoammoniées et de la safranine que nous retrouvons dans le commerce parmi les couleurs Janus. Comme bibliographie, il faut citer encore un travail d'Andiran, résumant quelques brevets de la série des safranineazo-β-naphtols [1]. Toutefois ce mémoire ne fournit rien de nouveau à la discussion.

Tous les faits énumérés ne peuvent que nous inspirer une idée : c'est d'essayer de nous rendre compte de ce qu'il y a de vraiment nouveau dans ces différents brevets.

Tout d'abord, souvenons-nous de la conclusion tirée de la demande de brevet (*publiée* L 3337) et des travaux d'Andresen qui permettent d'obtenir des safranineazo-β-naphtols bien solubles. Disons ensuite que la safranineazo-β-naphtol avait été bien préparée par Holliday, soit en substance, précipitée à l'état basique (brevet 1881 n° 1 637), soit sur fibre. Cette dernière méthode n'a pas eu de succès, puisque le lavage simple enlevait le bleu ; étant donné qu'il s'y trouvait à l'état basique, il y a là simplement un effet de l'eau, sur lequel se base le brevet allemand 85690, dans la solubilisation des bases de ces colorants.

D'autre part, l'agenda du chimiste de 1890 a publié les recherches d'Horace Kœchlin et de Galland, concernant la copulation logique des diazosafranines avec le β-naphtol en présence d'acétates ou d'acide acétique. Que la production ait lieu sur fibre ou dans le bac du fabricant de matières colorantes, cela ne change rien à la question. Le produit n'a pu être appliqué pour la raison donnée par Lauber et Herzfeld, la solubilité du colorant résultant.

Les brevets Beyer et Kegel revendiquent l'application des safranines non alcoylées en général. D'après ce que nous venons de voir, nous pouvons conclure : 1° Que les safranines (non alcoylées) — azo β-naphtols bases, insolubles dans l'eau, étaient connues par les travaux de Holliday depuis

(1) Bulletin Soc. industr. Mulhouse, 1897, mai-juin, p. 245. *Moniteur*, 1897, p. 632.

1881 ; 2° que la transformation de la base safranine azo-β-naphtol en colorant soluble par lavage était un fait établi avant 1890, puisque le bleu de Holliday produit sur fibre avait été abandonné pour cette raison ; 3° Les sels de safranines-azo-β-naphtols bien solubles ont été préparés *logiquement* en présence d'acétate de soude avant 1890 par Horace Kœchlin et Galland, sur la fibre. Herzfeld et Lauber ont publié en 1890 que ces bleus étaient inutilisables grâce à leur solubilité dans l'eau (leur manque de résistance au lavage). Il en résulte que la copulation donnée dans les exemples I et II du brevet allemand 61692 sont des faits connus, et se trouvaient, lors de la demande de ce brevet, dans le domaine public. Seul l'exemple III présente une nouveauté *comme corps*, vu que les brevets antérieurs ne parlent pas de safranines dialcoylées. L'essence du brevet 61692 consiste donc dans la transformation des bases safranine-azo-naphtols en sels solubles par l'action d'acides.

Nous laissons à l'appréciation individuelle de nos lecteurs le soin de juger si cette opération qui est aussi courante dans l'Industrie chimique que de précipiter par le sel marin, et qu'on ne cite généralement dans un brevet que par un ou deux mots, est susceptible d'assez de nouveauté pour présenter l'objet d'un brevet. Au point de vue de ces sels, ils étaient connus comme corps, puisque H. Kœchlin et Galland avaient publié leur obtention sur fibre dans l'agenda du chimiste 1890 et leur exemple de copulation se confirme par le brevet ultérieur Cassella allemand, n° 85932; leur solubilité était bien établie par le manque de résistance au la lavage (Lauber et Herzfeld) ; cette dernière propriété étant bien établie, il était aisé d'aller de la base à des sels biens solubles.

Quant à l'application de l'α-naphtol, elle était bien nettement revendiquée par Holliday dans son brevet de 1881, et se retrouve dans la demande. L 3337. Elle partage donc le sort du β-naphtol.

Examinant la valeur des différents autres brevets, nous sommes forcés de nous rappeler que l'exemple de la demande L 3337 ne donne comme indication que la copulation avec « une solution de β-naphtol ». Celle-ci pouvait donc être faite d'après n'importe quelle méthode usitée dans l'industrie des colorants azoïques. Or, Korn avait établi que le β-naphtol était susceptible de copuler en solution acide ; par conséquent le brevet allemand 85932 n'était qu'une application de ce principe. On pourrait en dire presque autant du brevet allemand 92015, combinant par introduction du β-naphtol finiment divisé dans la solution diazoïque acide, si le tour de main était d'un usage courant dans l'industrie azoïque. C'est peut-être là le point le plus original de cette légion de brevets, car les autres, qui combinent en solution strictement neutre en présence d'ammoniaque comme alcali ou en présence d'assez de carbonate pour que la liqueur soit neutre à la fin de la réaction, sont des conditions spéciales de chaque réaction courantes dans l'industrie, et qui n'ont jamais figuré dans un texte de brevet. Il serait tout aussi intelligent de breveter la copulation d'une diazosafranine avec une quantité d'acide donnée (on pourrait varier les proportions à l'infini) et de neutraliser ensuite l'excès d'acide par son équivalent d'alcali ou d'un sel basique comme le carbonate de soude.

Dans cette voie, la copulation de la diazosafranine avec le β-naphtol, en présence de chaux ou de craie, serait certes d'une nouveauté indubitable, puisque ce serait un procédé industriel moins usité que les procédés brevetés.

Dans tout ceci, on s'est beaucoup basé sur l'accord du brevet allemand 85932. On a cru être en présence de différences comme dans le cas de la copulation des amino-naphtols avec les diazoïques, qui, suivant les circonstances, copulent en s'orientant d'après le groupe aminique, lorsqu'on procède en présence d'acétate de soude, donc en solution acétique ou acide, ou d'après l'hydroxyle phénolique, si l'on emploie une solution de carbonate sodique ou de soude caustique.

Nous ne voulons que relever un fait : c'est qu'un homme du métier, en reproduisant l'exemple I de la demande L 3337, du *Moniteur*, en se servant des méthodes pratiquées couramment dans l'industrie et en utilisant les données d'Andresen, peut arriver à préparer des safranine-azo-naphtols solubles. Au point de vue des corps, ces produits étaient donc bien établis avant la demande de brevet 61692.

Quant à leur application en teinture, revendiquée par la Badische en Amérique, elle est également contestable, étant donné que la demande L 3337 du *Moniteur* indique parfaitement l'emploi des safranine-azo-naphtols sur coton mordancé en tannin-émétique.

Nous espérons avoir jeté un peu de lumière dans ce chaos presque impénétrable, et nous croyons avoir exposé les faits qui s'y rapportent avec suffisamment de précision pour que nos lecteurs puissent apprécier la valeur de la légion de brevets qui a illustré cette partie de la chimie.

SUR L'ANALYSE DES SUPERPHOSPHATES D'OS

Par **M. F. Poquillon** (1).

Les analyses de superphosphates d'os se font, d'après les méthodes officielles, comme les analyses des superphosphates minéraux. On dose : l'acide phosphorique soluble dans l'eau ; l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ; l'acide phosphorique total.

On admet simplement que le superphosphate d'os doit contenir une plus forte proportion de soluble dans l'eau que le superphosphate minéral, mais sans qu'aucun chiffre ne soit précisé à cet égard : il ne saurait l'être en effet, la proportion de soluble dans l'eau varie avec la quantité d'acide sulfurique employée dans la fabrication soit du superphosphate d'os, soit du superphosphate minéral.

Le seul critérium auquel on se rapporte, pour savoir si un superphosphate est d'os ou minéral, est le dosage en azote. Mais ce dosage ne permet pas de déceler les falsifications. On peut, en effet, ajouter une matière azotée à un superphosphate minéral ou à un superphosphate de cendres d'os pour le faire passer pour du superphosphate d'os. Nous avons cherché une méthode qui vienne contrôler le dosage en azote à cet égard, et nous proposons la méthode suivante.

Méthode par la détermination des corps gras. — Cette méthode consiste à déterminer, dans un superphosphate, la quantité de corps gras soluble dans le sulfure de carbone ou la benzine, et à calculer le rapport de ce nombre au dosage en acide phosphorique. Ce rapport est à peu près fixe dans les superphosphates d'os.

Les os verts sont toujours dégraissés avant d'être transformés en superphosphates. Le dégraissage s'effectue par deux procédés : le dégraissage à l'eau et le dégraissage à la benzine.

Nous avons fait 2 essais de dégraissage à la benzine sur des os dégraissés à l'eau, et nous avons trouvé les résultats suivants :

	P^2O^5 total %	Matières grasses dissoutes dans la benzine	
		% os	% P^2O^5 total
Essai n° 1. . .	17,31	0,58	3,35
— 2. . .	17,37	0,66	3,80
Moyenne . . .	17,34	0,62	3,58

Mais, et c'est là le principe de notre méthode, quand on traite les os, même dégraissés à la benzine, par l'acide sulfurique pour les transformer en superphosphates, il y a mise en liberté de corps gras qui se dissolvent par un nouveau traitement au sulfure de carbone.

Voici le résultat de 4 essais sur des superphosphate d'os dégraissés à la benzine et traités par le sulfure de carbone.

Essais	P^2O^5 total %	Matières grasses dissoutes	
		% superphosphate	% P^2O^5 total
N° 1.	17,10	1,14	6,67
2.	20,50	1,19	5,81
3. . . . , .	17,35	1,16	6,68
4.	17,35	1,12	6,46
Moyenne . .	18,07	1,45	6,36

Si on épuise par le sulfure de carbone un superphosphate d'os dégélatinés provenant d'os dégraissés à l'eau, on trouve, en plus, la matière grasse que l'eau a laissée dans les os, c'est-à-dire :

% superphosphate . . . . . 1.15 + 0.62 = 1,77
% P^2O^5 total . . . . 6,36 + 3,58 = 9,94

(1) Travail fait dans laboratoire de M. Coignet et Cie à Lyon.

Des essais directs sur le superphosphate d'os habituel qui, en France du moins, provient en général d'os dégraissés à l'eau, ont donné :

Essais	P^2O^5 total °/₀	Matières grasses	
		°/₀ superphosphate	°/₀ P^2O^5 total
N° 1	17,80	2,04	11,40
2	17,80	2,08	11,63
3	18 40	2,24	12,71
4	16,80	1,74	10,40
5	16,90	1,82	10,76
6	16 90	1 96	11,59
Moyenne . .	17,43	1,98	11,36

Si l'on opère sur un superphosphate d'os verts, qu'on appelle aussi « os dissous » le rapport est le même, pourvu, bien entendu, qu'on ait dégraissé l'os vert avant de le transformer en superphosphate, ce qui a toujours lieu dans l'industrie. En Angleterre, où l'on fabrique beaucoup d'os dissous, on ne les dégraisse pas toujours, mais c'est qu'on emploie alors les os de la Plata, des Indes ou autres pays exotiques, lesquels ne renferment plus que des traces de suif.

Un essai direct sur des os verts, dégraissés à l'eau et traités par l'acide sulfurique, nous a donné le rapport 9,68 matières grasses °/₀ de P^2O^5 total.

On voit donc que le rapport 10 à 12 de matières grasses pour 100 d'acide phosphorique est la caractéristique d'un superphosphate d'os verts ou dégélatinés provenant d'os dégraissés à l'eau.

Le rapport 6,50 °/₀ est la caractéristique d'un superphosphate d'os dégraissés à la benzine.

Un rapport plus élevé que 12 indiquerait à un superphosphate d'os non dégraissés.

Au point de vue de la falsification, on peut se demander si l'on ne pourrait pas trouver une matière azotée qui, ajoutée à un superphosphate minéral, lui fournirait en même temps la matière grasse nécessaire pour donner le rapport caractéristique 10 à 12, ci-dessus déterminé.

Pour nous en rendre compte, nous avons déterminé la teneur en matières grasses des matières azotées usuelles, et voici les résultats obtenus :

Matières azotées usuelles	Azote °/₀	Matières grasses			
		Sans traiter par SO^4H^2		Après traitement par SO^4H^2	
		°/₀ matière	°/₀ azote	°/₀ matière	°/₀ azote
Corne verte	10,94	0,53	5,30	0,39	3,56
Corne torréfiée n° 1.	14,08	1,20	8,52	0,82	5,82
— — n° 2	13,73	0,97	7,07	0,79	5,75
Sang desséché n° 1.	11,25	0,56	4,98	0,39	3,46
— — n° 2.	12,65	0,45	3,56	0,37	2,93
Cuir torréfié	7,20	0,73	10,14	0,56	7,78

Il résulte de ce tableau que l'emploi de ces matières, pour la falsification, est impossible.

En effet, un superphosphate d'os 16/18 renferme 0,75 à 1 °/₀ d'azote ; si nous prenons la matière azotée la plus grasse, le cuir torréfié, qui renferme 10,14 de matière grasse pour 100 d'azote, on voit que, pour obtenir 0,75 d'azote, on n'introduira que

$$\frac{0,75 \times 10,14}{100} = 0,076 \text{ de matière grasse}$$

tandis que le superphosphate d'os en renferme

$$\frac{16 \times 11}{100} = 1,76.$$

On ne pourrait donc obtenir un superphosphate dosant à la fois 0,75 °/₀ d'azote et 1,76 °/₀ matière grasse qu'en employant des matières azotées exceptionnelles, ou en ajoutant à part des corps gras. Mais une si faible quantité de corps gras (1,76 °/₀ de superphosphate) ne pourrait sûrement pas se mélanger d'une façon homogène. Nous pensons donc que notre méthode, sans avoir une rigueur absolue, décélera la falsification dans la plupart des cas.

MÉTALLURGIE. — ELECTROMÉTALLURGIE

Détermination du degré de réductibilité des minerais de fer.

Par **M. J. Wiborgh.**

(*Chemiker Zeitung*, XXI, p 750).

Au dernier congrès international pour l'unification des méthodes d'essai des matériaux industriels, le professeur J. Wiborgh, de l'Ecole des mines de Stockholm, a présenté un mémoire sur une méthode permettant d'évaluer le degré de réductibilité des minerais de fer (1). C'est ce mémoire que nous allons résumer.

Au haut-fourneau, la réduction du minerai de fer s'accomplit à la fois par le carbone et par l'oxyde de carbone. Il y a lieu de distinguer les minerais facilement réductibles des minerais difficilement réductibles. Les premiers peuvent être fondus avec une plus faible consommation de combustible que les seconds ; et cette différence tient à la facilité plus ou moins grande avec laquelle le minerai cède son oxygène à l'agent réducteur (carbone ou oxyde de carbone). On pourrait rapprocher cette faculté plus ou moins grande de désoxydation de la facilité plus ou moins grande avec laquelle brûlent les diverses variétés de carbone (diamant, graphite, coke, charbon de bois). Tandis que le diamant exige, pour brûler, une température extrêmement élevée, la combustion du charbon de bois est, au contraire, très facile, et peut s'effectuer à des températures relativement basses. Dans un cas comme dans l'autre, la différence de propriétés peut être rattachée à la structure moléculaire. La densité de la molécule augmentant avec l'état cristallin, le minerai de fer se réduira moins facilement et le carbone brûlera moins facilement lorsque ces substances se présenteront sous une forme compacte. On sait d'ailleurs depuis longtemps que, pour des minerais de fer présentant le même degré d'oxydation, la réductibilité varie en raison inverse du poids spécifique. Tout traitement qui a pour effet de diminuer ce poids spécifique a également pour effet d'augmenter la réductibilité, et il est reconnu qu'un minerai pulvérulent se réduira toujours beaucoup mieux qu'un minerai en fragments compacts. Le grillage préalable, qui a pour résultat d'éliminer certaines substances telles que l'eau, les matières organiques, l'acide carbonique, le soufre, augmente également la réductibilité en diminuant la compacité du minerai. Ce grillage rendra donc plus réductibles les minerais hydratés, carbonatés ou magnétiques. Si le peroxyde de fer est plus facilement réduit que l'oxyde magnétique, cela tient à ce qu'un corps cède d'autant mieux une partie de son oxygène qu'il en est primitivement plus saturé. Dès lors, cette première perte d'oxygène détruit la structure moléculaire de la substance (du minerai, dans le cas actuel), et augmente sa réductibilité. De deux minerais dont l'un est du peroxyde et l'autre de l'oxydule de fer, le premier sera toujours plus facilement réduit que le second. Le peroxyde possède en outre la propriété de dissocier l'oxyde de carbone dans des conditions qui ne sont pas encore exactement définies.

Il va de soi que, si l'analyse chimique permet de connaître la composition d'un minerai de fer, elle ne saurait fournir aucune indication pratique sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle ce minerai sera réduit au haut-fourneau. Dès 1884, l'auteur avait élaboré une méthode permettant de déterminer cette caractéristique ; mais l'étude en fut suspendue jusqu'en 1895, époque à laquelle elle fut reprise à l'école des mines de Stockholm sous la direction de David Johanssen.

L'appareil se compose d'un générateur à section circulaire de 0,25 m. de diamètre et 1m,20 de hauteur, dans lequel est suspendu un tube en fer de 50 millimètres de diamètre intérieur. Dans ce tube, qui est traversé par les gaz du générateur, on place les échantillons de minerais à essayer, et on les y laisse pendant un temps déterminé. Comme combustible on emploie du charbon de bois que l'on brûle sur une grille sans tirage forcé. Les produits de combustion s'échappent par un petit canal qui les conduit à une cheminée d'appel. L'air pénètre sous la grille du foyer. Le tube à réduction proprement dit se termine par un tube plus étroit (35 millimètres de diamètre). Ce tube de réduction est protégé du feu par une couche d'argile réfractaire ; sa longueur totale est de 1m,60 et son extrémité inférieure est distante du foyer d'environ 250 millimètres.

L'échantillon de minerai est broyé et passé au tamis n° 19 (19 mailles par centimètre carré). On le place dans une nacelle en fil de fer que l'on suspend à l'intérieur du tube au moyen d'un fil métallique. Au début, on opérait sur 30-40 grammes de minerai. Plus tard, on a fait usage de petites nacelles ne contenant que 8-10 grammes de minerai, et pouvant être placées par trois dans une nacelle plus grande. De cette façon, on pouvait opérer sur plusieurs minerais à la fois, et établir, par exemple, des comparaisons avec un échantillon de minerai de fer pris comme type.

La détermination de la température de réduction peut être établie soit à l'aide d'alliages fusibles, soit à l'aide du thermophone imaginé par l'auteur (2). A 500 millimètres de l'extrémité supérieure du tube, la température est de 400° C. Elle est de 525° à 900 millimètres, de 700°C. à 1200 millimètres et de 800-880°C. à 1 500 millimètres de la même extrémité.

La teneur en acide carbonique du gaz de réduction varie de 3.2 à 3,6 %; sa teneur en oxyde de carbone est comprise entre 30 et 32 %. Le rapport de CO^2 à CO reste sensiblement égal à 0,1. Si l'extrémité inférieure du tube est élevée de 350 millimètres au-dessus du foyer, la teneur du gaz en acide carbonique s'élève à 17 %.

On peut conduire l'essai de deux façons : soit en faisant descendre progressivement la nacelle vers la partie la plus chaude, soit en l'y amenant directement. Mais, comme il faut tenir compte de la sépa-

(1) *Proberingsmetod för bestämmandet af järnmalmers reducerbarhet.*
(2) *Chemiker Zeitung*, 1896, XX, 209.

ration de carbone qui s'opère vers 400° par dissociation du gaz réducteur, et comme, d'autre part, cette dissociation est d'une importance considérable pour la réduction du minerai, il est préférable d'adopter la première méthode. On peut également — et c'est là un mode opératoire excellent — abandonner le minerai à la température de 400°C. pendant 1 heure, puis le faire descendre directement dans la partie la plus chaude du tube, où on l'abandonne également pendant une heure. Les expériences dont il sera fait mention plus loin ont été conduites d'après cette méthode.

Lorsque la réduction est achevée, il faut avoir soin de laisser refroidir les nacelles dans un courant d'oxyde de carbone, afin d'éviter la réoxydation du fer métallique obtenu. Il reste alors à faire l'analyse du minerai réduit, et cette opération présente d'assez grandes difficultés lorsque la réduction n'a pas été complète et que le fer métallique est mélangé d'oxyde.

La proportion d'oxygène que peut contenir le minerai après réduction est calculée sous le terme *degré d'oxydation du fer*. Ce degré d'oxydation est le rapport (en unités pour cent) de l'oxygène trouvé après réduction à l'oxygène que l'on trouverait si la totalité du fer était à l'état d'oxyde. Dans ces conditions, on prend le *degré d'oxydation* du peroxyde de fer égal à 100, celui de l'oxyde d'oxydule à 88,9 et celui de l'oxydule à 66,7. Enfin, il y a lieu de tenir compte du carbone que peut contenir le minerai après réduction. Les caractéristiques à déterminer sont donc les suivantes : 1° Carbone; 2° Fer total; 3° Fer métallique ; 4° Degré d'oxydation.

a) *Dosage du carbone.*

On emploie l'appareil de Särnström, comme pour le dosage du carbone dans les fontes. On oxyde par le mélange chromique, et l'on absorbe l'acide carbonique par la potasse.

b) *Dosage du fer métallique.*

On traite l'échantillon réduit par l'acide sulfurique et l'on recueille l'hydrogène. La mesure du volume de ce gaz permet de calculer le fer métallique. On se sert, pour cette analyse, d'un grand tube à essais dans lequel on place 0,2 gr. à 1,0 gr. de l'échantillon, suivant qu'il est réduit plus ou moins complètement. Ce tube est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, qui livrent passage respectivement à un tube à entonnoir et à un tube de dégagement. Le tube à entonnoir sert à l'introduction de l'acide sulfurique. Le tube de dégagement amène l'hydrogène dans un laveur à potasse où il abandonne les traces d'acide carbonique qu'il pourrait contenir si le minerai n'avait pas été chauffé assez fortement.

De ce laveur, l'hydrogène passe dans une burette graduée dont l'extrémité inférieure est en communication avec une cuve à eau. On commence par introduire l'échantillon dans le tube à essais, on ajoute un peu d'eau et l'on bouche. On établit alors les niveaux dans la cuve à eau et la burette, puis on fait écouler dans le tube à essais exactement 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide pour 8 parties d'eau). Lorsque l'attaque semble terminée on chauffe le tube à essais et l'on prolonge l'ébullition pendant quelques instants. Il reste alors à rétablir les niveaux, à refroidir la burette à 20° C. (opération déjà faite au début), et à lire le volume gazeux, dont on déduit le volume d'acide introduit. Je n'insiste pas sur tous les détails de cette opération que l'on trouverait aisément dans n'importe quelle méthode d'analyse des gaz.

La réaction est la suivante :

$$Fe + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2$$

Or, 1 litre d'hydrogène à 0°C. et sous la pression de 760 millimètres de mercure pèse 0,08957 gr. Par conséquent, 0,1 gr. de fer donnera :

$$\frac{2 \times 0{,}1 \times 1000}{56 \times 0{,}08957} = 39{,}8 \text{ centimètres cubes d'hydrogène.}$$

à la température de 0° et sous la pression normale. A 20°C., le volume d'hydrogène sera de 42,7 cc.

Ce chiffre a d'ailleurs été vérifié expérimentalement au moyen d'échantillons de fer contenant des proportions variables de carbone. Voici les résultats :

0,1	gramme de fer à	0,08 °/₀	de carbone	donne	42,4	centimètres	cubes	d'hydrogène.
0,1	»	»	0,34	»	»	» 41,4	»	»	»
0,1	»	»	0,78	»	»	» 41,2	»	»	»
0,1	»	»	3,80	»	»	» 34,8	»	»	»

On voit que, pour les fers à haute teneur en carbone, le volume gazeux est nettement diminué, par suite de la formation de carbures d'hydrogène. Mais ce point n'a pas d'importance dans le genre d'essais qui nous occupe, puisque le fer réduit par la méthode précédemment décrite ne contiendra jamais une proportion appréciable de carbone. La seule perte d'hydrogène pourrait provenir de l'action de ce gaz sur le sel ferrique en solution (formation de sel ferreux et d'eau).

c) *Dosage du fer total.*

On attaque 0,25 gr. de l'échantillon par l'acide chlorhydrique, on filtre et transforme en sulfate par évaporation avec de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau, réduit par le zinc et titre le fer au permanganate.

d) *Détermination du degré d'oxydation.*

On place 0.4 gr. de l'échantillon dans un tube à essais que l'on ferme au moyen d'un bouchon à l'émeri percé seulement d'un très petit orifice. On ajoute d'abord 5 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième, et l'on abandonne le tout à la température ordinaire en agitant fréquemment. La dissolution exige de 30 à 60 minutes. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on ajoute environ 5 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,23 et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le fer soit dissous. On verse alors la dissolution dans un verre et on la titre au permanganate.

Pour les minerais difficilement attaquables, la première liqueur obtenue par l'action de l'acide dilué est séparée du résidu par décantation, et ce résidu est attaqué de nouveau au moyen d'acide plus concentré. On réunit les deux solutions pour le titrage. Ayant ainsi obtenu la totalité de fer contenu dans le minerai, et ayant déterminé par les essais précédents le fer à l'état métallique et le fer à l'état d'oxydule, il est facile de calculer le degré d'oxydation.

Soit n % la teneur en fer total, r % la teneur en fer métallique et m % la teneur en fer à l'état d'oxydule, le degré d'oxydation se calcule au moyen de la formule suivante :

$$\frac{\frac{(n-r)3}{2}}{m-r} + \left[\frac{(n-r)-(m-r)}{2}\right]3 = \frac{100}{x}$$

d'où l'on tire :

$$x = \text{degré d'oxydation} = \frac{1 - \frac{m-r}{3(n-r)}}{100}$$

La formule du peroxyde de fer Fe^2O^3 peut aussi s'écrire Fe^6O^9. On voit que ce composé peut perdre successivement 4 molécules d'oxygène, ce qui correspond à quatre oxydes différents :

	Degré d'oxydation	
$3Fe^2O^3 = Fe^6O^9$	100,0	Oxyde
$3Fe^2O^3 - O = Fe^6O^8$	88,9	Oxydule d'oxyde
$3Fe^2O^3 - 2O = Fe^6O^7$	77,8	Oxyde d'oxydule
$3Fe^2O^3 - 3O = Fe^6O^6$	66,7	Oxydule.

e) *Détermination du degré de réduction,*

La mesure de la réductibilité est donnée par le *degré de réduction*, c'est-à-dire par le rapport du fer réduit au fer total (en unités pour cent).

Les expériences conduites d'après la méthode précédente sur 36 échantillons de minerais ont montré que les minerais de peroxyde sont plus facilement réduits que les magnétites Cette différence a d'ailleurs été établie depuis longtemps par la pratique. Mais ces essais ont également montré combien des minerais de fer d'égal degré d'oxydation peuvent différer au point de vue de la réductibilité. Et cette particularité est bien faite pour rendre souhaitable l'adoption d'une méthode simple et pratique permettant d'évaluer rapidement la réductibilité d'un échantillon quelconque de minerai de fer.

Il est certain qu'entre le peroxyde de fer et le fer métallique il existe toute une série d'états intermédiaires déterminés par l'action des agents réducteurs. En particulier, l'existence de l'oxydule d'oxyde ($Fe^3O^4 = Fe^6O^8$, dont le degré de réduction est 88,9 a été démontrée en 1882 par Akerman. Plus important encore, au point de vue de la réduction, est l'oxyde d'oxydule Fe^6O^7, dont l'existence a été démontrée par Wedding. Le degré d'oxydation de ce corps est 77.8.

De toutes les expériences de l'auteur, on peut tirer la conclusion suivante : Tout minerai donnant un degré d'oxydation de 77,8 à basse température sera facilement réductible, c'est-à-dire qu'il pourra être transformé en fer métallique par le gaz de générateur. Ce degré d'oxydation correspond à un état moléculaire particulier, et il ne se forme pas trace de fer métallique tant qu'il n'a pas été atteint Au contraire, dès qu'il est atteint, la réduction se poursuit très rapidement. En même temps, le degré d'oxydation diminue ; mais, contrairement à ce que croient beaucoup de métallurgistes, l'oxydule ou protoxyde de fer ne constitue pas une « étape moléculaire » dans la réduction du minerai.

Influence du phosphore sur la résistance et la fusibilité de la fonte.

Par **M. Thomas D. West.**

(*Pittsburg Foundrymen's Association*, 31 janvier 1898. — *Industries and Iron*, 1898, p. 165).

Mes expériences n'ont porté jusqu'ici que sur la fonte pour convertisseur Mais les résultats que j'ai obtenus m'ont paru présenter assez d'intérêt pour faire l'objet d'une publication immédiate. J'ai, en effet, constaté que l'addition de phosphore à la fonte Bessemer normale peut augmenter sa résistance de 25 à 75 % (voir les essais n°s 1, 5, 13, 21, 25 et 27 des tableaux I et II , et j'ai observé, en outre, que cette addition de phosphore augmentait considérablement la fluidité du métal (voir tableau IV) Je me réserve de publier ultérieurement les résultats obtenus avec des fontes contenant plus de 0,10 % de phosphore.

TABLEAU I

RÉSISTANCE A LA RUPTURE DES FONTES PHOSPHOREUSES

	Echantillons analysés	Numéros des essais	Section de l'éprouvette en pouces carrés (1)	Charge de rupture en livres (2)	Limite élastique en livres par pouce carré (3)	Moyenne
Fonte phosphoreuse	A	1	1,94	53620	27640	27640
	A	2		rupture au début		
Fonte ordinaire	B	3	1,77	27010	15260	15130
	B	4	1,77	26530	15000	
Fonte phosphoreuse	C	5	1,09	27400	25140	23790
	C	6	1,09	26090	23840	
	C	7		rupture au début		
	C	8	1,06	24260	22390	
Fonte ordinaire	D	9	1,07	18730	17500	16120
	D	10	1,07	19430	18160	
	D	11	1,09	18550	17330	
	D	12	1,09	18700	17480	
Fonte phosphoreuse	E	13	1,09	29810	27350	26070
	E	14	1,09	27450	25190	
	E	15	1,09	29600	27160	
	E	16	1,09	26300	24600	
Fonte ordinaire	F	17	1,09	19580	17970	16890
	F	18	1,09	18000	16610	
	F	19	1,11	18720	16870	
	F	20	1,11	18720	16120	

TABLEAU II

RÉSISTANCE A LA FLEXION DES FONTES PHOSPHOREUSES

	Échantillons analysés	Numéros des essais	Diamètre des éprouvettes en pouces (1)	Flexion	Charge en livres (2)
Fonte phosphoreuse	A	21	1,57	0,125	8220
Fonte ordinaire	B	22	1,50	0,080	4181
Fonte phosphoreuse	C	23	1,16	0,145	3400
	C	24	1,16	0,155	3632
Fonte ordinaire	D	25	1,18	0,120	2430
	D	26	1,18	0,120	2080
Fonte phosphoreuse	E	27	1,18	0,115	3430
	E	28	1,18	0,170	3318
Fonte ordinaire	F	29	1,19	0,090	2630
	F	30	1,19	0,122	2188

TABLEAU III

COMPOSITION DES ÉPROUVETTES D'ESSAIS DES TABLEAUX I ET II

	1re coulée		2e coulée		3e coulée	
	A	B	C	D	E	F
Phosphore	0,161	0,088	0,136	0,095	0,173	0,003
Silicium	1,48	1,53	1,46	1,48	1,32	1,37
Manganèse	0,65	0,98	0,58	0,60	0,63	0,65
Soufre	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Graphite	2,10	2,90	1,80	2,48	1,84	2,66
Carbone combiné	1,85	1,20	2,44	1,84	2,19	1,50
Carbone total	3,95	4,10	4,24	4,32	4,03	4,16

(1) 1 pouce carré = 6,25 centimètres carrés. — (2) 1 livre = 453 grammes. — (3) En multipliant les nombres de cette colonne par le facteur 0,07248, on aura la limite élastique en kilogramme par centimètre carré.

Les fontes phosphoreuses, préparées pour ces essais étaient obtenues de la manière suivante. On recueillait au cubilot, dans une poche de coulée, 200 livres de métal dont on coulait environ 35 livres dans une poche plus petite contenant des fragments de phosphore.

Les essais de fusibilité ont été faits en plongeant des éprouvettes dans de la fonte liquide. Pour des diamètres égaux, variant de 3 à 5 centimètres, les éprouvettes phosphoreuses ont fondu 60 à 90 secondes avant les éprouvettes ordinaires.

Quelques remarques sur la fabrication des moulages en acier.

Par **Sergius Kern.**

(*Chem. News*, 25 février 1898).

En 1894, l'auteur a introduit à la Nouvelle Amirauté de Saint-Pétersbourg le procédé au creuset pour la fabrication de moulages en acier. Les fours à creusets, au coke, fournissent par jour près de 150 kilogrammes d'acier, quantité correspondant à la production de quatre creusets par chauffe. Un four à recuire est adjoint à cette petite fonderie, chaque moulage devant, en effet, être recuit au charbon de bois.

Le sable à mouler est composé d'environ 90 % de sable quartzeux et de 10 % de très bonne argile réfractaire ; ce mélange est lui-même additionné d'une petite quantité de sciure de bois et de farine de seigle. Comme enduit pour les moules on se sert de malt bouilli avec de l'eau.

L'auteur estime que le ferro-manganèse-silicium est la matière la plus convenable à ajouter à l'acier brut en vue d'obtenir des moulages sains ; le meilleur alliage contiendrait en moyenne 10 % de silicium et 15 % de manganèse. L'aluminium métallique est d'une efficacité secondaire, spécialement si l'acier brut employé est de bonne qualité ; une addition de ferro-aluminium (à 14 % Al) avec le manganèse-silicium est préférable.

Les matières brutes employées pour la fabrication des moulages en acier sont : du fer doux puddlé et des déchets de poinçonneuses provenant du travail de tôle d'acier doux. Ces tôles contiennent en moyenne 0,40 % de manganèse, quantité convenant parfaitement, car il a été remarqué dans ces expériences que des moulages contenant environ 0,6 % de manganèse sont secs et fragiles, même lorsqu'ils sont recuits.

Une fois par mois la composition chimique de l'acier est déterminée. En marche ordinaire, la composition de l'acier qui fournit les divers moulages entrant dans la construction des navires est la suivante :

Carbone	0,40 %	Soufre	0,02 %
Manganèse	0,42 —	Phosphore	0,04 —
Silicium	0,35 —		

Les essais mécaniques qui portent sur des éprouvettes d'un pouce (0,0254) de diamètre et de quatre pouces de longueur donnent comme limite d'élasticité 21 tonnes par pouce carré et 45 tonnes de résistance à la traction par pouce carré avec une élongation de 8 à 10 %.

Pour les moulages destinés à résister à l'eau ou à la vapeur sous pression, l'auteur préfère employer un acier plus riche en carbone, à 0,6 %. Un métal d'une telle composition se recommanderait pour les différentes pièces des chaudières Belleville, qui sont le plus souvent creuses et de formes contournées.

Une charge de creuset pour moulage ordinaire se compose de :

Déchets de poinçonneuses	25 kilogrammes
— de cisailles	5 —
Fer puddlé	10 —

Après 5 heures, quand la charge est fondue on ajoute :

Manganèse-silicium	0,375 kilogrammes
Ferro aluminium	0,075 —
Ferro-manganèse (à 80 %)	0,050 —

La totalité de la matière ajoutée, soit un demi-kilogramme, est introduite dans chaque creuset au moyen d'un entonnoir et on laisse agir pendant 20 minutes. Au bout de ce temps, on retire les creusets et on commence à mouler. Quelques minutes après, les moules sont ouverts et les pièces qui en sont détachées sont immédiatement recouvertes de sable à mouler. On laisse refroidir et finalement on procède au recuit.

Pour les moulages destinés à supporter la pression de l'eau, la charge par creuset se compose de :

Déchets de poinçonneuses provenant de tôles de navire	27,5 kilogrammes
Déchets de cisailles — —	5 —
Fer puddlé	6 —
Fonte de 1re qualité	1,5 —

On ajoute après fusion :

Manganèse-silicium	0,350 kilogrammes
Ferro-aluminium	0,125 —
Ferro-manganèse (à 80 %	0,075 —

On laisse agir pendant 25 minutes avant de couler.

La fonte employée dans la charge est très pure et provient de hauts fourneaux au charbon de bois ; après un raffinage qu'on lui fait subir en la refondant au creuset, elle contient :

Carbone total	3,78 %	Silicium	0,23 %
Manganèse	0,58 —	Phosphore et soufre	0,03 —

L'auteur ajoute qu'à Saint-Pétersbourg il y a de l'avenir pour l'industrie des moulages d'acier. Les grands établissements ne font de moulages que pour leur propre usage, n'ayant pas le temps d'en faire pour l'extérieur ; les deux ou trois petites fonderies d'acier qui existent travaillent encore d'une manière empirique et ont une production de qualité irrégulière. L'auteur a entre les mains des moulages en acier commandés par l'Amirauté et qui furent refusés : ils contenaient 0,75 % de carbone.

Procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, au cobalt et au manganèse.

Par la **Société anonyme des Hauts-Fourneaux, Forges et Aciéries de Denain et Anzin**

Ce procédé a pour objet l'application industrielle de certaines propriétés que possèdent les aciers renfermant du nickel, du cobalt ou du manganèse, dans une proportion de 5 à 15 % ou un alliage de nickel ou de cobalt et de manganèse dans les mêmes proportions, à savoir :

Malléabilisation par un chauffage à basse température (entre le bois fumant et le bois flambant), soit entre le rouge naissant dans l'obscurité et le rouge sombre.

Durcissement par un chauffage à haute température (rouge cerise sombre au rouge cerise clair).

Cette nouvelle application industrielle résulte des propriétée particulières, relatées ci-dessus, que possèdent les aciers renfermant du nickel, du cobalt ou du manganèse ou un alliage de nickel, cobalt ou manganèse, dans les proportions de 5 à 15 % (propriétés qui sont, en apparence, diamétralement opposées à celles des aciers ordinaires) et pouvant renfermer des teneurs normales en silicium, chrome, tungstène, molybdène.

Cette anomalie avait fait classer les aciers au nickel, au cobalt ou au manganèse comme fragiles et d'une dureté excessive. Cette dureté est presque indépendante des teneurs en carbone, et les recuits ordinaires ne permettent ni l'adoucissement, ni le travail ou l'usinage à froid de ces aciers.

La recherche des températures des points critiques nous a permis de mettre en application cette conclusion nouvelle que les propriétés de la malléabilisation nécessaire pour l'emploi industriel des aciers au nickel, au cobalt et au manganèse d'une teneur de 5 à 15 % sont révélées par la simple opération d'un recuit à basse température (entre le bois fumant et le bois flambant, soit entre le rouge naissant dans l'obscurité et le rouge sombre).

Au-delà de ces températures, le recuit produit les résultats d'une véritable trempe, et, en effet, ces aciers chauffés à des températures croissant du rouge sombre au rouge cerise très clair, et refroidis rapidement ou lentement à l'air ou dans les cendres, acquièrent des duretés de plus en plus grandes, jusqu'à pouvoir résister complètement à l'attaque des meilleurs outils.

Nous avons vérifié que ces deux propriétés générales des aciers renfermant les éléments de malléabilisation et de durcissement (nickel, cobalt, manganèse) suivaient une loi progressive avec l'accroissement de la teneur de ces éléments.

Les pièces diverses (tôles, barres, profilés, pièces de forge et pièces moulées de toutes formes et dimensions) obtenues directement, soit par coulée, soit par laminage, forgeage, étirage, estampage et autres procédés de fabrication à chaud en usage pour les pièces industrielles en acier ordinaire, sont d'abord chauffées à basse température pour être malléabilisées.

Dans cet état, elles peuvent être travaillées avec facilité à froid par les procédés et au moyen des outils ordinaires.

Si ces pièces n'ont pas besoin d'être durcies totalement ou localement, on les laisse dans cet état pour leur utilisation directe après usinage complet.

Si on veut les durcir, on les soumet à l'action d'un chauffage à haute température, localement ou totalement, et, après refroidissement rapide ou lent à l'air ou dans les cendres, on les blanchit, pour les parties polies, à la meule ou à l'émeri, suivant l'usage pour les pièces cémentées.

Les deux propriétés générales de ces aciers ne prescrivent pas l'application préalable du procédé de la trempe à l'eau ou à l'huile des aciers ordinaires ; mais les résultats directs obtenus par la trempe sur les aciers au nickel, au cobalt et au manganèse sont peu sensibles, comme accroissement de dureté pour les teneurs de 5 à 9 % ; pour les teneurs supérieures, cet accroissement est nul et devient même négatif au-delà de 15 %. Le seul résultat pratique de la trempe est la régularisation de la texture, particulièrement pour les pièces laminées, forgées, embouties ou travaillées à chaud, par chauffages irréguliers ou locaux.

L'application de la trempe, après travail à chaud, ne modifie pas les résultats et l'emploi des opérations finales : 1° de malléabilisation par recuit à basse température et 2° de durcissement par recuit à haute température.

Comme exemple d'application, nous indiquons ci-après trois compositions d'aciers spéciaux, pour nuance douce, mi-dure et dure.

Exemple N° 1. — *Composition chimique pour nuance douce.*

Carbone	0,20 à 0,30
Silicium	traces à 0,10
Soufre	0,02 à 0,04
Phosphore	0,02 à 0,05
Manganèse	0,30 à 0,40
Chrome	0,30 à 0,40
Nickel ou cobalt	5,00 à 7,00

1° Résultats physiques après malléabilisation par chauffage entre le bois bien flambant et le bois flambant (rouge sombre dans l'obscurité).

Limite élastique de	45 à 50 kgr.
Résistance de	60 à 75 »
Allongement °/₀ sur 100 de	25 à 20 °/₀
Pliage sur plat de $\frac{30}{10}$	à bloc
Absence de fragilité	

A cet état de malléabilisation, les aciers de nuance douce peuvent subir le poinçonnage, le cisaillage, le perçage le taraudage, le tournage et, en général, tous les travaux à froid exigés des aciers ordinaires doux. Ces aciers peuvent, avantageusement, grâce à leurs propriétés physiques, être utilisés dans tous les emplois des aciers ordinaires, de la marine, de la guerre et des constructions, sous forme de tôles, barres, profilés, pièces de forges et pièces embouties, éléments de canons, rivets, boulons, etc

2° Résultats physiques des aciers de la nuance douce, sur barrettes recuites aux températures ordinaires de recuit des aciers ordinaires, c'est-à-dire du rouge cerise sombre au rouge cerise clair.

Elasticité comprise entre	55 à 75 kgr.
Résistance	75 à 90 »
Allongement °/₀ sur 100 entre	19 et 13 °/₀

A cet état, ces aciers se laissent encore travailler à froid, mais avec des difficultés de plus en plus grandes, à mesure que le recuit a été fait à température plus élevée.

La facilité de pliage diminue dans le même sens, mais sans fragilité. Du pliage à bloc réa isé après recuit à basse température, on arrive pour le maximum de dureté (recuit au rouge cerise très clair) à un pliage sous un angle intérieur de 90°.

Exemple N° 2. — *Composition chimique pour nuance mi-dure.*

Carbone	0,30 à 0,35
Silicium	0,10 à 0,15
Soufre	0,02 à 0,04
Phosphore	0,02 à 0,05
Manganèse	0,40 à 0 60
Chrome	0,80 à 1,00
Nickel ou cobalt	10,00 à 12,00

1° Résultats physiques après malléabilisation par chauffage entre le bois flambant et le bois fumant (rouge naissant dans l'obscurité).

Limite élastique de	55 à 70 kgr.
Résistance de	75 à 100 »
Allongement °/₀ sur 100 de	20 à 15 °/₀
Pliage sur plat de $\frac{30}{10}$	à bloc

Pour les résistances de 75 à 80 kilogrammes, l'angle de pliage intérieur variant de 0° à 45° pour les autres nuances.

Mêmes facilités relatives de travail à froid que pour les aciers de nuance douce. Mêmes emplois que pour les aciers ordinaires durs ou mi-durs, particulièrement dans la marine et l'artillerie.

2° Résultats physiques sur barrettes recuites avec températures ordinaires de recuit (du rouge sombre au rouge cerise clair).

Limite élastique entre	75 et 110 kgr.
Résistance entre	110 et 160 »
Allongement °/₀ sur 100 entre	13 et 8 °/₀

A cet état, ces aciers ne peuvent plus supporter à froid un travail pratiquement normal en dehors du moulage, mais cette propriété de durcir énormément par l'élévation de recuit, peut recevoir, en pratique, des applications importantes, grâce à la suppression des trempes ou cémentations appliquées jusqu'ici dans le même but pour les surfaces frottantes des pièces de machines ; pour les tôles de protection contre le tir du fusil, et, en général, pour tous les usages où on recherche une grande dureté superficielle, tout en conservant dans la masse une grande élasticité et une absence de fragilité, avec suppression des causes de tapures, si dangereuses dans l'emploi des aciers ordinaires durcis par cémentation ou trempe.

En outre de ces propriétés, les aciers mi-durs sont encore caractérisés par une insensibilité réelle à l'opération de la trempe, même à l'eau ; l'état du métal après cette opération étant le même comme dureté qu'après un recuit à même température.

Il en résulte que ces aciers sont insensibles aux variations brusques de température et peuvent être refroidis, même brusquement, sans altération.

On peut ainsi supprimer facilement, avec l'eau, l'échauffement des pièces en mouvement dans les machines, et on n'a pas à retarder le refroidissement, même rapide, des tôles de chaudières accidentellement portées au rouge.

Exemple N° 3. — *Compositions chimiques pour la nuance dure.*

Carbone	0,40 à 0,45
Silicium	0,10 à 0 10
Soufre	0,02 à 0,04
Phosphore	0 02 à 0,05
Manganèse	0,50 à 0,80
Chrome	1,0) à 1,50
Cobalt ou nickel	13,00 à 15,00
Carbone	0,35 à 0,40
Slicium	0,10 à 0,15
Soufre	0,02 à 0,04
Phosphore	0,02 à 0,04
Manganèse	2,50 à 3,50
Chrome	0,30 à 0,45
Nickel ou cobalt	6,00 à 8,00

Résultats physiques après malléabilisation du bois étincelant au bois légèrement flambant (rouge naissant dépassé dans l'obscurité).

Elasticité	80 à 90 kgr.
Résistance	105 à 120 »
Allongement °/₀ sur 100	14 à 10 °/₀

Pliage sur plat de $\frac{30}{10}$ à un angle intérieur de 90° sans fragilité.

Cette nuance d'acier se travaille à l'outil à froid, comme les aciers durs ordinaires.

Cette nuance d'acier, après recuit à la température ordinaire de recuit (du rouge sombre au rouge cerise clair), présente une dureté telle que le métal est absolument inattaquable aux outils.

Malgré cette dureté excessive, le métal n'est pas fragile, et la suppression de la trempe ou de la cémentation pour obtenir ce résultat supprime également les causes de tapures si fréquentes dans les aciers ordinaires trempés. Le travail à chaud des aciers de la nuance dure est facile et analogue à celui des aciers mi-durs ordinaires.

Leurs principaux emplois sont la fabrication des obus, des outils, des pièces destinées à résister aux chocs, à l'usure et aux frottements localisés, pour lesquels on utilise actuellement des aciers durs et extra-durs ordinaires trempés énergiquement avec ou sans cémentation.

L'opération de la trempe, dont les résultats sont si irréguliers et souvent dangereux par la production des tapures pour les aciers durs, est ainsi remplacée par un simple chauffage au rouge cerise, qu'on peut rendre progressif dans les pièces et régulariser dans les parties à durcir.

La propriété des aciers de la nuance dure d'être insensibles à la trempe facilite l'opération du refroidissement qui peut avoir lieu sans précautions spéciales. Dans le cas de durcissement trop intime pour certaines zones de pièces, particulièrement dans la fabrication des obus et des outils, on peut facilement malléabiliser ces régions par un chauffage final au bois flambant, suivi d'un refroidissement ordinaire.

Il est ainsi facile, soit par le chauffage à haute température, soit par celui à basse température, d'obtenir sur une pièce les zones dures ou malléables que l'on désire. Ces opérations de chauffage peuvent être successives, alternées et reprises sans altération des propriétés du métal, même après plusieurs chauffages atteignant le rouge cerise très clair.

En résumé, ce procédé consiste dans les opérations suivantes :

1° Malléabilisation par un chauffage à basse température (bois fumant à bois flambant, rouge naissant dans l'obscurité à rouge sombre), le refroidissement pouvant être obtenu rapidement à l'air, ou lentement dans les cendres) ;

2° Durcissement par un chauffage à haute température (rouge cerise) en vue de réaliser un procédé de travail de pièces diverses fabriquées en acier au nickel, au cobalt ou au manganèse, ou renfermant un alliage de nickel, de cobalt ou de manganèse.

Les pièces sont d'abord chauffées à basse température, pour être malléabilisées. Dans cet état, elles peuvent être travaillées à froid avec facilité.

Si elles n'ont pas besoin d'être durcies, on les laisse dans cet état.

Si on veut les durcir, on les soumet à l'action d'une haute température, et on laisse refroidir normalement soit à l'air libre, soit dans les cendres.

Ces deux opérations (malléabilisation et durcissement) peuvent être répétées autant qu'il est nécessaire pour atteindre totalement ou localement les résultats désirables, suivant la nature des pièces et leurs emplois.

Elles terminent entièrement le traitement métallurgique des pièces en acier renfermant, comme éléments de transformations moléculaires et allotropiques par la chaleur, du nickel, du cobalt ou du manganèse, ou un alliage de ces métaux, à l'exclusion de toute opération finale de cémentation ou de trempe actuellement employée pour le durcissement et de toute opération finale de *recuit à haute température* appliquée actuellement pour *l'adoucissement* des aciers ordinaires dans leurs emplois industriels.

État actuel de l'industrie du zinc électrolytique.

(*Engineering*, 1898, p. 85).

Le succès des procédés de raffinage électrolytique du cuivre a naturellement attiré l'attention des électriciens et des chimistes sur l'application possible de méthodes analogues pour l'extraction ou le raffinage d'autres métaux. Dans le cas du zinc, le succès a été beaucoup moins décisif que dans le cas du cuivre, d'abord parce que sa valeur est moindre, et ensuite parce que les demandes de zinc pur sont assez restreintes. Aussi, les procédés de fabrication électrolytique du zinc ne sont-ils appliqués que dans certains cas spéciaux, et les méthodes ordinaires de distillation restent d'un usage presque général.

Les méthodes électrolytiques, à l'heure actuelle, semblent limitées au traitement des minerais de zinc réfractaires et à la galvanisation. Dans le premier cas, la nature du dépôt de zinc est d'importance absolument secondaire ; il en est tout autrement dans le second cas.

En ce qui concerne l'extraction électrolytique du zinc de ses minerais, il existe actuellement trois procédés principaux qui fonctionnent industriellement d'une façon effective ; un ou deux autres procédés sont aujourd'hui à l'étude.

Les procédés qui présentent le plus d'intérêt sont ceux que l'on exploite pour le traitement des minerais de Broken Hill (Nouvelle Galles du Sud). Ce minerai contient 30 $^0/_0$ de plomb et 30 $^0/_0$ de zinc à l'état de sulfures ; il renferme, en outre, 25 à 30 onces d'argent à la tonne. L'extraction de ces trois métaux par les procédés métallurgiques ordinaires est chose à peu près impossible, du moins au point de vue économique. Le procédé Ashcroft a été étudié d'abord à Grays (Essex, puis mis en application à Newcastle (Nouvelle-Galles du Sud) au mois de mars 1897. Ce procédé peut être résumé de la manière suivante.

Le minerai est broyé, puis grillé, et enfin lessivé au moyen d'une solution de chlorure ou de sulfate de fer. Le zinc passe en solution, tandis que le fer est précipité à l'état d'hydrate, soit immédiatement, soit après nn chauffage préalable. Le résidu des cuves de lixiviation, renfermant la totalité du plomb et de l'argent, est fondn par les procédés ordinaires. Quant à la solution zincique, après l'avoir débarrassée du fer, on lui fait traverser les compartiments cathodiques d'une série de cellules électrolytiques, où elle abandonne un tiers de son zinc à l'état de métal. La même solution traverse ensuite les compartiments anodiques du système. Dans le premier tiers de la série, les anodes sont en fer, dans les autres cuves elles sont en charbon. Il se forme donc du sulfate ferreux dans la première série de compartiments anodiques, et, dans les derniers, ce sulfate ferreux passe à l'état de sulfate ferrique. Le liquide qui s'écoule de la dernière cuve électrolytique est donc en état de servir pour le lessivage d'une nouvelle charge de minerai grillé.

Les brevets Ashcroft ont été achetés par la *Sulphide Corporation* de Londres, dont le capital nominal est de 1 100.000 livres sterling. D'après les dernières informations reçues de la Nouvelle-Galles du Sud, la nouvelle installation électrolytique a produit, pendant les quatre premiers mois, 150 tonnes de zinc; mais les résultats économiques sont bien inférieurs aux prévisions. Si ces résultats ne s'améliorent pas pendant le second exercice, actuellement en cours, les directeurs sont décidés à abandonner la fabrication électrolytique. La difficulté d'obtenir des diaphragmes convenables, et les interruptions occasionnées par l'accumulation des précipités d'hydrate de fer constituent les deux points faibles du procédé.

Le procédé Siemens-Halske, dans ses lignes générales, ressemble au précédent. Mais, au lieu de sulfate de fer, on emploie, pour lessiver le minerai grillé, une solution d'acide sulfurique ou une solution acide de sulfate de zinc. La solution de sulfate de zinc qui résulte de ce traitement est électrolysée dans des cuves divisées en deux compartiments (anodique et cathodique) au moyen de cloisons en bois jouant le rôle de diaphragmes. Les anodes sont en plomb et les cathodes en zinc. Dès que la solution renferme plus de 10 $^0/_0$ d'acide libre, on la renvoie aux cuves de lixiviation.

Ce procédé a été tout d'abord expérimenté sur une petite échelle à Berlin. Il est actuellement en essai sur une grande échelle à Illawarra (Nouvelles-Galles du Sud) dans les usines de la *Smelting Company of Australia*, dont le capital nominal est de 12.500.000 francs. Les résultats obtenus jusqu'ici n'ont pas été livrés à la publicité. Le procédé est certainement beaucoup plus simple que celui d'Ashcroft; mais son point faible réside dans l'acidité de l'électrolyte. La force contre électro-motrice qui en résulte dans les cuves de précipitation conduit à une dépense d'énergie considérable.

Un procédé qui semble avoir résolu les difficultés économiques de l'extraction électrolytique du zinc est celui de Dieffenbach, qui fonctionne régulièrement à Duisbourg en Allemagne. Le minerai qu'on y traite est une pyrite de fer zincifère que l'on exploite dans les districts de Siegen (Westphalie). Ce minerai est d'abord soumis à un grillage chlorurant, puis lessivé au moyen d'une solution de chlorure de zinc. La solution ainsi obtenue est électrolysée dans des cuves de construction spéciale. Ce procédé

fonctionne depuis longtemps à Duisbourg et fournit 90 tonnes de zinc par mois. Son succès a été suffisant pour justifier la construction d'une usine plus grande.

Les procédés secondaires auxquels nous avons fait allusion fonctionnent plus ou moins régulièrement en Angleterre et en Allemagne. Mais ils ne sont pas connus dans leurs détails, et il est difficile d'émettre une opinion sur leur valeur industrielle.

En ce qui concerne la galvanisation électrolytique, le procédé Cowper-Coles est appliqué actuellement par quatre compagnies anglaises. Les brevets sont la propriété d'un syndicat.

En Allemagne, deux procédés de galvanisation électrolytique ont reçu une application industrielle : celui d'Alexander, qui fonctionne à Rothenfelde, et celui de Richter qui fonctionne à Witkowitz (Bohème). Le procédé Alexander est caractérisé par la nature du dépôt galvanique, qui n'est pas du zinc pur, mais bien un alliage de zinc, d'aluminium et de magnésium. Quant au fonctionnement de ces procédés, il est le même dans tous les cas. L'objet à galvaniser est employé comme cathode dans un bain de sulfate de zinc.

La difficulté inhérente à toutes ces méthodes provient de ce fait que le zinc tend toujours à se déposer à l'état spongieux. Pour obtenir un dépôt homogène, cohérent et adhérent à l'objet, il faut régler avec le plus grand soin la densité de courant, la composition, l'acidité et la concentration de l'électrolyte. Il est également indispensable de faire subir à l'objet une préparation spéciale, et ce point est d'une grande importance au point de vue de l'économie du procédé, car il entraîne toujours des frais assez notables.

La galvanisation électrolytique permet d'employer moins de zinc que les anciens procédés d'immersion dans le métal fondu. Mais, étant donné le bas prix du zinc, l'économie, de ce chef, n'est pas très considérable, et l'application des procédés électrolytiques reste limitée aux cas spéciaux où il est indispensable d'obtenir une surface parfaitement unie.

Avant de conclure, il est intéressant d'établir le coût de l'énergie électrique nécessaire pour la précipitation d'une tonne de zinc en employant comme électrolyte une solution de sulfate. L'énergie théoriquement nécessaire est de 2619 chevaux-heure électriques. Si l'on compte le cheval-heure électrique à 0.0105 fr. (1), la précipitation d'une tonne de zinc coûtera, en énergie, 27,50 fr. Or, dans le raffinage électrolytique du cuivre, le rendement en énergie électrique est d'environ 33 %, et il est peu probable qu'il puisse être dépassé dans l'industrie du zinc. Dans ces conditions, le coût minimum de l'énergie pour la production d'une tonne de zinc électrolytique sera de $\frac{27,50 \times 100}{33} = 83,30$ fr. en admettant que la force motrice soit hydraulique.

Si l'on ajoute à cette somme les frais de main-d'œuvre, d'entretien, d'amortissement et de licences de brevets, on voit que la marge pour le bénéfice net est assez restreinte.

Sur les cokes métallurgiques sulfureux, par M. Oscar Simmersbach (*Stahl und Eisen*, 1898, p. 18).

La teneur en soufre des cokes métallurgiques dépend à la fois : 1° de la teneur en soufre de la houille primitive ; 2° de la composition de cette houille ; 3° de l'arrosage de la masse incandescente que l'on retire des fours à coke. Le soufre que contiennent les houilles s'y trouve à la fois sous forme de pyrite, sous forme de sulfates métalliques et enfin à l'état de combinaisons organiques. Pendant la cokification, le soufre de pyrite n'est pas complètement éliminé. L'équation :

$$2FeS^2 = Fe^2S^3 + S$$

montre que la désulfuration atteint seulement 25 %.

Si l'on admet qu'une houille donne, en moyenne, 75 % de coke, on voit qu'une houille à 1,5 % de soufre donnera un coke dont la teneur en soufre sera :

$$\frac{1,5 \times 0,75}{0,75} = 1,5\ \%$$

Si donc le rendement en coke est inférieur à 75 %, le coke produit sera plus sulfureux que la houille dont il provient.

Le sulfate de chaux, que renferme presque toujours la houille, se transforme, pendant la cokification, en sulfure de calcium. Quant au soufre organique, il se dégage en majeure partie ; mais il peut réagir (de même que le soufre abandonné par la pyrite) sur les cendres du coke, et être ainsi retenu dans le produit final.

Les cendres de houille contiennent de l'oxyde, du carbonate et du silicate de fer. Elles renferment en outre des composés calciques et magnésiens. Les composés ferriques sont réduits, pendant la cokification, par les hydrocarbures que dégage la houille. Le fer métallique ainsi produit est très apte à fixer le soufre qui se dégage de la pyrite ou des combinaisons organiques. Donc, plus les cendres de la houille seront riches en fer, moins la désulfuration de cette houille sera complète pendant la cokification. La chaux caustique, qui peut se former si la houille renferme du calcaire, joue le même rôle que le fer métallique. De même que la magnésie, elle peut absorber le soufre organique, d'après l'équation :

$$2CaO + CS^2 = 2CaS + CO^2.$$

L'arrosage du coke incandescent peut, jusqu'à un certain point, diminuer sa teneur en soufre, par suite de la réaction :

$$FeS + H^2O = FeO + H^2S.$$

(1) Ce prix est celui du cheval-heure électrique aux usines du Niagara et de Neuhausen.

Mais il n'en reste pas moins prouvé qu'un coke peut être plus sulfureux que la houille dont il provient.

L'auteur énumère ensuite les réactions (hypothétiques) qui s'accomplissent au haut-fourneau entre le coke sulfureux et les différents éléments de la charge. Cette étude ne marque aucun progrès sur les recherches faites, il y a quatre ans, par M. Stead (1) sur le même sujet.

Dosage du soufre dans les aciers, par M. E. Franke (*Stahl und Eisen*, 1898, p. 326).

La méthode de Schulte consiste, comme l'on sait, à traiter la limaille d'acier par l'acide chlorhydrique dans un appareil à dégagement, et à transformer le soufre contenu dans les gaz d'attaque en sulfure de cadmium. C'est cette méthode que l'auteur a soumise à quelques essais de contrôle, dont voici les résultats :

1° La méthode de Schulte, bien appliquée, fournit des résultats exacts.

2° Il est indispensable de refroidir et de condenser les gaz et les vapeurs qui se dégagent pendant l'attaque. On réalise cette condensation au moyen d'un appareil imaginé par l'auteur (2). Faute d'observer cette précaution, on risque de redissoudre un peu de sulfure de cadmium.

3° Dans l'analyse des aciers Thomas, et même dans le cas de la plupart des fontes Thomas, il est superflu de brûler les gaz après absorption de l'hydrogène sulfuré. Ces gaz, en effet, sont exempts de composés organiques sulfurés, ou du moins n'en renferment qu'une proportion absolument négligeable dans la pratique.

Utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice, par M. Fritz Lürmann (*Haupt-Versammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. — Stahl und Eisen*, 1898, p. 245).

Fabrication des bronzes phosphoreux, par M. Max H. Wickhorst (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, XIX, n° 5).

On désigne sous le nom de bronzes phosphoreux des métaux contenant les éléments ordinaires du bronze, et renfermant en outre une proportion de phosphore variant de quelques centièmes à 1 °/₀ et au-delà. Le phosphore est ajouté principalement pour désoxyder le métal, et cette addition peut être faite soit sous forme de phosphore métalloïdique, soit sous forme d'alliage riche en phosphore.

C'est cette dernière méthode que l'on emploie à la fonderie d'Aurora (Illinois) appartenant à la *Chicago, Burlington and Quincy Railroad Company*. L'alliage que l'on y désigne sous le nom de « durcisseur » contient 6 °/₀ de phosphore. Le cuivre et l'étain s'y trouvent dans rapport de 8 à 1.

On prépare ce « durcisseur » de la façon suivante :

On fond 90 livres de cuivre dans un creuset capable d'en contenir 200 lorsqu'il est plein. On recouvre le métal de charbon de bois, on ajoute 11 livres d'étain, et, lorsque la fusion est complète, on enlève le creuset du four, et on y introduit 7 livres de phosphore de la manière que je vais indiquer.

On commence par tarer un récipient quelconque en poterie, rempli d'une solution diluée de sulfate de cuivre ; puis, on y introduit des fragments de phosphore jusqu'à concurrence de 7 livres. Le phosphore est abandonné dans ce liquide pendant une demi-heure à une heure : il s'y recouvre d'un enduit de cuivre métallique qui l'empêche de s'enflammer lorsqu'on l'expose à l'air et qu'on le sèche. On retire alors les fragments de phosphore et on les sèche sur des feuilles de papier à filtre disposées sur un treillis métallique. Ce treillis métallique, en forme de cadre, repose lui-même sur les bords d'une caisse profonde de quelques centimètres et remplie d'eau. A l'un des côtés de la caisse est fixé un couvercle à charnières, qui reste levé pendant le séchage, mais que l'on peut fermer vivement dans le cas où le phosphore viendrait à s'enflammer.

L'introduction du phosphore dans le métal en fusion se fait au moyen d'un instrument appelé « phosphorateur » et formé d'une sorte de boite métallique fixée à l'extrémité d'une tige. Un ouvrier place cet instrument sur le bord du creuset de telle manière que l'ouverture de la boite soit dirigée vers le creuset même. Un autre ouvrier, placé juste en face, introduit vivement au moyen d'une pince quelques fragments de phosphore dans cette boite. Le premier ouvrier relève alors immédiatement la tige, l'enfonce dans le bain et l'y maintient pendant quelques secondes. On répète cette opération jusqu'à ce que les 7 livres de phosphore aient été employées. Finalement, on coule l'alliage en petits lingots de 2,5 centimètres d'épaisseur sur 7,5 centimètres de largeur et 10 centimètres de longueur. Cet alliage est tellement dur qu'on éprouverait de grandes difficultés à casser des lingots plus épais.

L'analyse montre que le métal ainsi préparé renferme 6 °/₀ de phosphore. C'est ce « durcisseur » que l'on emploie dans la fabrication des bronzes phosphoreux, en l'ajoutant simplement, en proportion calculée, au bronze ordinaire.

Le bronze phosphoreux pour coussinets, préparé par la même compagnie, a la composition suivante :

Cuivre	79,7 °/₀
Etain	10,0 —
Plomb	10,0 —
Phosphore	0,3 —
	100,0 °/₀

Pour le préparer, on commence par fondre le cuivre sous une couche de charbon de bois ; on ajoute ensuite le plomb et l'étain, et finalement l'alliage « durcisseur » en quantité calculée pour obtenir la teneur voulue en phosphore.

Le phosphore a pour effet de rendre le métal beaucoup plus résistant et d'augmenter sa fluidité. Mais son rôle principal est de désoxyder les alliages auxquels on l'incorpore.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1894, avril, p. 259.

(2) Brevet allemand n° 87164.

Séparation industrielle de l'or et du cuivre, par M. Carpenter (*Engineering and Mining Journal*, 1898, p. 193).

La fusion de certains minerais mixtes conduit à la production d'une petite quantité de matte relativement riche en or et pauvre en cuivre. L'auteur se borne à indiquer une méthode de séparation de ces deux métaux qui consiste simplement à oxyder la matte sur sole jusqu'à ce que la presque totalité du cuivre ait passé à l'état d'oxyde et de silicate. L'or, et accidentellement l'argent, restent à l'état métallique. On peut d'ailleurs éviter toute chance d'oxydation de ces deux métaux en ajoutant, vers la fin de l'opération, une certaine quantité de plomb métallique.

Cette méthode paraît n'avoir reçu jusqu'ici aucune application industrielle.

Notes sur le traitement électrochimique des minerais aurifères, par le major-général C. E. Webber (*Institution of Electrical Engineers*, janvier 1898. — *Industries and Iron*, 28 janvier 1898. — *Electrical Review*, 1898, p. 161).

Nous n'aurions pas parlé de ce mémoire si la plupart des revues anglaises de métallurgie ne l'avaient reproduit *in extenso*. Il mérite, en effet, d'être signalé, pour les nombreuses inexactitudes qu'il renferme.

Le major-général Webber passe en revue une légion de brevets. Il parle des travaux de Becquerel (1835), le Crosse (1837) et de Bagration (1844) qui aurait décrit dans le *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg* « quelques expériences relatives à la dissolution de l'or finement divisé dans une solution aqueuse de cyanure de potassium, *sous l'influence du courant galvanique, qui le précipite sur une cathode de cuivre*. »

Il y a là une légère erreur. Bagration a bien observé la dissolution de l'or dans le cyanure de potassium, mais *sans* l'action du courant galvanique, et non pas *sous l'influence* de ce courant.

Le major-général fait également dire à Rae que « sous l'influence du courant, l'action des dissolvants est *matériellement facilitée*, et que, grâce à elle, les métaux précieux sont précipités à la cathode. » L'auteur semble donc ignorer qu'on peut dissoudre l'or dans un récipient, au moyen de cyanure de potassium, et le reprécipiter, dans un autre récipient, au moyen du courant galvanique. Et, lorsqu'il dit que l'appareil de Breakwell et Haycraft est le premier dans lequel la paroi même du récipient ait constitué la cathode, il semble encore ignorer que l'électro-amalgamateur de Bazin date de plus de vingt ans.

Toujours d'après l'auteur, le procédé de Molloy consiste à « dissoudre l'or au moyen du brome, du chlore, ou de tout autre *combinaison*. » Celui de Kendall consiste à « traiter le minerai pulvérisé par le peroxyde de baryum et un cyanure convenable *dans une dissolution d'eau*. » Et ainsi de suite.

Le but réel du mémoire de M. le major-général Webber est de faire l'apologie du procédé Pélatan-Clerici qui fut essayé, croyons-nous, aux mines Delamar. Mais, cette fois encore, l'auteur n'a pas été heureux dans sa démonstration. Il trouve tout naturel, par exemple, que la force électromotrice soit comprise « entre 5 et 14 volts pour une cuve de 2m,70 de diamètre intérieur capable de traiter...», et il assure que « le potentiel doit être réglé par des résistances *fixées* dans le circuit de chaque cuve... » On demeure étonné que l'Institut anglais des ingénieurs électriciens ait consenti à publier de pareils documents, que désavoueraient peut-être les rédacteurs scientifiques de la presse quotidienne.

Procédé Ashcroft pour le traitement des minerais sulfurés argentifères, par M. Richard Threlfall (*Elektrochem. Zeitschr.*, 1897, p. 189).

Le minerai de Broken Hill contient environ 30 % de plomb, 30 % de zinc et 25 onces d'argent à la tonne. Ce minerai est traité à Cockle Creek. Le procédé peut être résumé de la façon suivante :

Le minerai, finement broyé et grillé à basse température, est lessivé au moyen d'une solution de perchlorure de fer contenant 10 grammes de fer et 1 équivalent de sulfate de soude par litre. La réaction est exprimée par l'équation :

$$3ZnO + Fe^2Cl^6 + 3H^2O = 3ZnCl^2 + Fe^2(OH)^6.$$

Ce traitement fait évidemment passer en solution une petite quantité de fer et de manganèse, ainsi que des traces d'argent. La solution est alors chauffée avec un peu de chlorure de chaux et le fer dissous est reprécipité par l'oxyde de zinc. On passe au filtre-presse et l'on met de côté les boues que l'on fond, dans une autre opération, en même temps que le minerai lessivé, pour l'extraction du plomb et de l'argent. Quant à la solution, on la traite par la poudre de zinc qui précipite toutes les impuretés à l'exception de l'aluminium et du manganèse. Après une nouvelle filtration, la solution claire est soumise à l'électrolyse. Pour obtenir un dépôt bien cohérent de zinc pur, on emploie un courant de 5 ampères par pouce carré (?). Les anodes en fer sont séparées des cathodes en zinc par des diaphragmes. La solution zincique circule d'abord comme catholyte sur les cathodes de zinc, puis sur les anodes de fer. Elle dissout alors une quantité de fer correspondant (en poids équivalent) aux 2/3 du zinc précipité. Finalement, elle coule, comme analyte, sur des anodes de charbon où elle absorbe une quantité de chlore correspondant à 1/3 du zinc précipité (ce chlore transforme le chlorure ferreux en chlorure ferrique).

L'opération s'effectue dans 3 compartiments A, B, C, séparés par des cloisons poreuses. La solution s'écoule d'une façon continue sur les cathodes de A, B et C, puis sur les anodes de C, B et A. En B et C, la réaction est la suivante :

$$ZnCl^2 + Fe = FeCl^2 + Zn.$$

Dans le compartiment A, la réaction est :

$$ZnCl^2 + 2FeCl^2 = Zn + Fe^2Cl^6.$$

La solution de chlorure ferrique ainsi obtenue contient donc encore environ 1/3 du zinc mis en œuvre dans la liqueur primitive. On l'emploie au lessivage d'une nouvelle charge de minerai grillé. L'électrolyse se fait à la température ordinaire.

Sur les pertes observées dans le grillage des minerais des métaux précieux, par M. G. Kroupa (*Oesterr. Zeit. Berg-Hütt.*, XLV, p. 663).

Dans le grillage chlorurant des minerais de métaux précieux, on volatilise une quantité très appréciable d'or et d'argent, et la perte est d'autant plus grande que le tirage est plus poussé. Mais les pertes principales proviennent d'une autre cause. Le minerai, après grillage, est généralement lessivé au moyen d'une solution d'hyposulfite ou de chlorure de sodium qui dissout le chlorure d'argent. Or, pendant le grillage, les sulfures métalliques, et en particulier ceux de zinc et de plomb, ne sont pas oxydés intégralement. Il s'ensuit que, lorsqu'on lessive le minerai, ces sulfures réagissent sur le chlorure d'argent pour donner des chlorures de zinc et de plomb, qui se dissolvent, et du sulfure d'argent qui reste dans les boues. Les deux réactions sont les suivantes :

$$2AgCl + ZnS = Ag^2S + ZnCl^2.$$
$$2AgCl + PbS = Ag^2S + PbCl^2.$$

Ces réactions ont été vérifiées par Morse, non seulement par des essais de laboratoire, mais sur les produits mêmes que fournit le grillage des minerais argentifères.

Précipitation électrolytique de l'or dans les solutions cyanurées, par M. Andreoli (*The Jour. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p. 96).

Tous les métaux, sans exception, se dissolvent lorqu'on les emploie comme électrodes positives dans une solution cyanurée ; le meilleur carbone est lui-même désagrégé. Le fer est, de tous les métaux, le moins attaqué ; mais cependant sa solubilité dans le cyanure n'est pas négligeable. On finit donc toujours par obtenir des solutions de cyanure souillées de produits étrangers, et dont le titre en cyanogène actif baisse rapidement, ce qui limite leur emploi dans le lessivage d'autres charges.

L'auteur propose d'employer des anodes en peroxyde de plomb. On les prépare en plongeant des feuilles de plomb dans une solution de plombate de soude. Lorsqu'elles sont recouvertes d'un enduit brun, suffisamment épais de peroxyde de plomb, on les retire et on les sèche. Elles sont alors employées comme électrodes dans une solution concentrée de cyanure de potassium traversée par un courant de grande intensité. La couche de peroxyde de plomb acquiert, par ce procédé, une adhérence parfaite et prend une texture cristalline.

Les anodes ainsi préparées ne décomposent pas les solutions de cyanure.

Quant aux cathodes, elles sont en fer. D'après l'auteur, le problème économique qui se pose, dans le traitement électrolytique de grandes masses de solution cyanurée aurifère, consiste à employer des électrodes de surface maximum en nombre minimum.

Pour récupérer l'or déposé à la surface des électrodes en fer, M. Andreoli les plonge simplement, pendant une minute, dans un bain de plomb fondu qui absorbe instantanément le métal précieux. Il suffit alors de coupeller l'alliage lorsqu'il a été suffisamment enrichi en or.

Procédé Sulman-Teed (procédé au bromo-cyanure) pour l'extraction de l'or, par MM. L. Sulman et L. Teed (*The Journal of the Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p. 961).

Faraday et Bagration avaient déjà observé que la dissolution de l'or dans le cyanure de potassium est favorisée par la présence d'air. Elsner a même démontré que la présence d'oxygène est absolument indispensable à cette dissolution. L'équation proposée par cet auteur est la suivante :

$$4KCy + Au^2 + H^2O + O = 2KAuCy^2 + 2KHO.$$

Il est à noter que cette présence de l'air a été considérée comme inutile par Mac Arthur et Forrest, les inventeurs du procédé au cyanure de potassium. Il n'en reste pas moins vrai que les observations d'Elsner ont été confirmées par Skey, Maclaurin et Christy.

En pratique, le pouvoir dissolvant d'une solution de cyanure dépend de l'oxygène provenant à la fois de trois sources différentes : 1° de l'air dissous dans la liqueur ; 2° de l'air occlus dans la masse de minerai ou de tailings ; 3° de l'air dissous par la surface libre du liquide, et qui diffuse rapidement pendant la lixiviation.

L'air provenant de ces trois sources suffit à favoriser la dissolution de l'or même en fines particules, au début du lessivage. Mais, dans la suite des opérations, la provision d'air emmagasiné dans la liqueur diminue rapidement et devient insuffisante. Il faudrait alors avoir recours à un agent d'oxydation artificiel. Mais cet emploi n'a donné en pratique que de mauvais résultats.

Les auteurs ont tourné la difficulté en employant le bromure de cyanogène. Il est à remarquer que l'équation qu'ils proposent :

$$CyBr + 3KCy + Au^2 = 2KAuCy^2 + KBr$$

n'implique aucun phénomène d'oxydation. C'est là une simple réaction de cyanuration, absolument distincte de toute oxydation. Ici, l'air n'est donc plus indispensable, puisque l'oxygène ne joue aucun rôle dans la réaction. Enfin, l'un des principaux avantages de cette méthode, d'après les auteurs, est précisément qu'elle ne donne pas de potasse caustique et qu'elle permet ainsi d'éviter tous les inconvénients résultant de la présence de cet alcali dans les solutions cyanurées.

Le procédé Sulman n'est applicable ni aux minerais renfermant l'or en grosses particules, ni aux minerais pyriteux (pyrites naturelles ou *concentrates*), ni aux minerais contenant des quantités appréciables de pyrite de cuivre arsenicale. Il fonctionne actuellement aux mines de Day Dawn (Australie) et aux mines de Deloro (Canada).

CHAUX. — CIMENTS

Sur la constitution des ciments hydrauliques

Par MM. **Spencer** et **Newberry**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 887).

On sait que les ciments hydrauliques sont des chaux mélangées aux constituants de l'argile, et qu'on les obtient en cuisant à haute température des mélanges naturels ou artificiels d'argile et de calcaire. Le ciment Portland est obtenu en préparant un mélange artificiel analogue à celui que nous venons d'indiquer, mais relativement riche en chaux, et en cuisant le tout à la température du rouge blanc. Les ciments naturels sont des calcaires contenant une forte proportion d'argile et généralement beaucoup de magnésie. On ne les cuit qu'à température assez basse.

La composition des ciments Portland de fabrication moderne présente une uniformité remarquable. On en jugera par les chiffres ci-dessous empruntés aux principales fabriques.

	Dyckerhoff (Allemagne)	Germania (Allemagne)	Porta (Allemagne)	Empire (Etats-Unis)	Saylor (Etats-Unis)	Sandusky (Etats-Unis)
Chaux	63,75	66,04	62,28	64,00	62,79	64,19
Silice	19,35	21,14	22.69	20,80	20,64	23,20
Alumine	7,00	6,30	7.30	7.39	6.93	7,03
Oxyde de fer	4,50	2,50	2,87	2,61	5,41	2,41
Magnésie	non dosée	1,11	1,08	non dosée	1,72	0,97

On a déjà publié un nombre considérable de travaux sur les réactions probables qui se passent pendant la cuisson du ciment et sur la nature des combinaisons de chaux, silice, alumine et oxyde de fer qui composent le produit final.

On admet en général que le ciment est composé de silicates et d'aluminates basiques de chaux, susceptibles de donner avec l'eau des composés cristallins qui déterminent la prise et le durcissement du produit. Le rôle de l'oxyde de fer et de l'alumine reste obscur ; mais il semble d'ailleurs que son importance soit tout à fait secondaire.

L'étude la plus complète que nous possédions sur la constitution des ciments est celle de Le Chatelier (*Annales des Mines*, 1887, p. 345). Les expériences de ce savant ont surtout consisté dans l'examen microscopique du ciment, aussi bien après la cuisson qu'après la prise dans l'eau. Il faut également citer quelques essais intéressants de préparation artificielle de silicates et d'aluminates de chaux obtenus en chauffant ensemble les substances premières à l'état pur.

Les conclusions les plus importantes du travail de Le Chatelier peuvent être résumées ainsi qu'il suit :

Le monosilicate CaO, SiO^2 que l'on trouve dans la nature (Wollastonite) ne subit aucune modification sous l'action de l'eau. Il ne joue donc aucun rôle dans la prise du ciment.

Le silicate bicalcique 2CaO. SiO^2 obtenu en chauffant de la chaux et du quartz pulvérisé, en proportions convenables, dans un creuset, se réduit en poudre par refroidissement, absolument comme le ciment extra-argileux. Cette pulvérisation spontanée est due à un changement de forme cristalline (dimorphisme).

Le silicate tricalcique 3CaO. SiO^2 ne peut être obtenu en chauffant un mélange de silice et de trois molécules de chaux ; il se forme, dans ces conditions, des silicates inférieurs et de la chaux libre. Le mélange s'échauffe et foisonne au contact de l'eau, puis se prend lentement. D'après Le Chatelier, ce trisilicate peut être obtenu indirectement, en chauffant de la chaux avec des silicates fusibles. Ce serait le principal constituant actif des ciments hydrauliques.

L'aluminate monocalcique CaO. Al^2O^3 est presque infusible. Il fait prise rapidement sous l'action de l'eau.

L'aluminate dicalcique 2CaO. Al^2O^3 est plutôt fusible. Il fait prise rapidement sous l'action de l'eau, comme le plâtre ; mais, après la prise, la masse tombe en poussière lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau.

L'aluminate tricalcique 3CaO. Al^2O^3 est extrêmement fusible. Sous l'action de l'eau, il fait prise avec la plus grande facilité.

Toutes les ferrites, préparés en chauffant des mélanges de chaux et d'oxyde de fer, foisonnent au contact de l'eau, mais ne font pas prise.

D'après les observations de Le Chatelier, le ciment durci est formé de lames hexagonales d'hydrate de calcium cristallisé $Ca(OH)^2$ noyées dans une masse blanche de cristaux en forme d'aiguilles et constitués par du monosilicate de calcium CaO. SiO^2, 2,5 H^2O. La principale réaction qui caractérise la prise d'un ciment peut donc être représentée comme il suit :

$$2CaO.SiO^2 + XH^2O = 2Ca(OH)^2 + CaO.SiO^2,2,5\,H^2O.$$

En admettant, avec Le Chatelier, que, dans le ciment, trois équivalents de chaux ou de magnésie (et

pas davantage) peuvent entrer en combinaison avec un équivalent de silice ou d'alumine, la proportion de chaux ou de magnésie ne pourra être inférieure au minimum représenté par le rapport

$$\frac{CaO.MgO}{SiO^2.Al^2O^3} = 3$$

Et elle ne pourra être supérieure au maximum représenté par le rapport

$$\frac{CaO.MgO}{SiO^2\ Al^2O^3.Fe^2O^3} = 3$$

Ces formules indiquent des équivalents, et non du poids.

Les conclusions de Le Chatelier sont parfaitement admissibles, et s'accordent très étroitement avec les données pratiques de la fabrication du ciment. Les travaux de ce savant sont d'ailleurs d'une importance considérable, et ils ont contribué à jeter quelque lumière sur ce sujet si obscur de la constitution des ciments.

En prenant ces travaux comme base, il nous a semblé utile de pousser plus loin encore les recherches expérimentales, et de déterminer, si possible, les proportions respectives de chaux, de silice et d'alumine susceptibles de fournir un ciment présentant les meilleures qualités réalisables. On remarquera que les formules de Le Chatelier indiquent la proportion exacte de chaux à employer pour une quantité donnée de silice + alumine. Toutefois, elles ne laissent en rien prévoir si une argile fortement siliceuse exigera plus ou moins de chaux qu'une argile riche en alumine. Il serait encore intéressant de déterminer si, en employant dans chaque cas les proportions correctes de chaux, les argiles siliceuses donneront de meilleurs ou de moins bons résultats que les argiles alumineuses

Les questions que nous avons cherché à résoudre sont les suivantes :

1° Quelle proportion de chaux doit-on employer suivant les proportions respectives de silice et d'alumine que contient une argile ?

2° Peut-on fixer une formule générale, applicable à toutes les argiles, et indiquant la proportion de chaux susceptible de fournir les meilleurs résultats avec chacune d'elles ?

3° Pour une argile donnée, quel rôle joue l'oxyde de fer au point de vue de la proportion de chaux à employer ?

Quel est son effet sur la qualité du ciment obtenu ?

4° La présence d'alcalis dans les matières premières est-elle indispensable à la production d'un bon ciment ?

5° La magnésie peut-elle remplacer la chaux dans le ciment ? Ou bien est-elle inerte, comme on l'a souvent prétendu ? Dans quel sens agit cette magnésie sur la qualité du ciment ?

Pour tenter de résoudre ces questions, j'ai eu recours à la synthèse en partant de substances pures. Les produits dont nous nous sommes servis sont les suivants :

1° Silice : quartz broyé en poudre impalpable, contenant 99.19 % de silice.

2° Alumine : obtenue par précipitation et calcination. Elle contenait : 99,50 % d'alumine, 0,20 % de soude, 0,05 % d'oxyde de fer et 0,25 % de silice.

3° Carbonate de chaux : Obtenu par précipitation et contenant 99,7 % de carbonate pur.

4° Oxyde de fer pur.

5° Magnésie calcinée, ne contenant que des traces de silice, d'alumine et de chaux.

Toutes ces substances, comme nous l'avons déjà dit, étaient réduites à l'état de poudres impalpables qui ne laissaient pas trace de résidu au tamis de 180 mailles par pouce linéaire (1).

Les mélanges de ces diverses substances ont été faits en les remuant avec soin sur une feuille de papier, puis en les passant à trois reprises au tamis de soixante mailles. Les poudres ainsi obtenues étaient humectées avec de l'eau, façonnées en pains, séchées et divisées en fragments pour la cuisson.

Pour la cuisson, nous nous sommes servis d'un four à gaz de Fletcher chauffé à la vapeur de gazoline. Pour éviter que la charge ne fût souillée par la corrosion du four, le cylindre réfractaire était remplacé par un autre cylindre de forme identique mais composé d'une matière basique Cette matière basique était préparée avec 21 parties de ciment Portland cuit passé au tamis de vingt mailles), 11 parties de ciment Portland, 3 parties de plâtre de Paris et 1 partie de soude brute. Le mélange ainsi préparé était gâché avec de l'eau et moulé en cylindres de dimensions voulues que l'on enveloppait dans des toiles mouillées. Au bout d'une semaine, les cylindres étaient séchés lentement à une douce chaleur ; ils étaient alors prêts pour l'usage. Ces cylindres résistent très bien à la température du rouge blanc, et ne sont pas attaqués par la charge du four. Toutefois, lorsqu'ils ont servi à une cuisson, ils tendent à s'altérer à l'air par une sorte de foisonnement, et finissent par se réduire en miettes.

Nous avons également obtenu de très bons résultats en employant des cylindres découpés dans les briques de magnésie que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce.

Dans chaque essai de cuisson, nous avons opéré sur 300 grammes environ de mélange. Cette masse de 300 grammes était débitée en menus fragments que l'on empilait dans le four ; ils étaient donc exposés à la flamme directe. La température, variable suivant le produit étudié, pouvait être portée au blanc éblouissant. Chaque opération de cuisson durait environ une heure, dont une demi-heure au rouge vif. Après refroidissement, les fragments étaient généralement soudés les uns aux autres. Ceux de la partie supérieure qui avaient subi une cuisson moins complète, étaient rejetés.

On admet généralement que les meilleurs ciments sont ceux qui renferment la plus forte proportion de chaux et qui présentent le moins de tendance à varier de volume. Dans les expériences que nous allons décrire, la « limite de chaux » a été déterminée « par l'essai bouillant » c'est-à-dire en façonnant une

(1) 1 pouce = 2,5 centimètres.

briquette de ciment que l'on abandonnait à la prise pendant une nuit et que l'on exposait ensuite pendant quatre ou cinq heures à la vapeur à 98°C. D'autres essais ont été faits en introduisant la briquette dans la vapeur immédiatement après l'avoir préparée. Mais c'est là une méthode dont les conditions présentent à la fois moins de certitude et moins d'intérêt.

Les résultats que nous avons obtenus sont d'une netteté remarquable : Les ciments ne contenant qu'un très léger excès de chaux accusent une tendance très marquée à se dilater et à se fendre. De cette manière, nous avons pu fixer à 1 $^0/_0$ près la proportion limite de chaux susceptible d'entrer en combinaison. Dans la plupart des essais, les briquettes étaient maintenues pendant plusieurs heures dans l'eau bouillante après avoir été exposées à la vapeur. D'ailleurs, cette expérience supplémentaire n'a apporté aucun élément nouveau d'information, puisque toutes les briquettes qui avaient résisté à la vapeur pendant quatre à cinq heures supportaient également bien l'épreuve à l'eau bouillante.

Outre les essais à chaud et à froid, nous avons fait dans un grand nombre de cas des déterminations de résistance à la rupture. Les briquettes que nous avons employées à cet effet avaient une section de 1,56 cent. carré.

Ces essais de traction n'ont aucune signification particulière ; leur but était simplement de déterminer si les mélanges artificiels dont nous avons parlé plus haut donnaient des ciments susceptibles d'être comparés avec avantage aux produits commerciaux. Nous ajouterons que, les substances que nous employions étant pratiquement exemptes d'alcalis, alors que la présence de ces derniers est reconnue comme très favorable à la combinaison, les résultats obtenus présentaient un intérêt tout à fait particulier.

Nous allons maintenant résumer la marche et les résultats de nos expériences.

I. — Proportion de chaux nécessaire pour des quantités données de silice et d'alumine.

A. Silicates de chaux. — Des mélanges de craie précipitée et de quartz finement moulu ont été préparés dans la proportion de 2, 2,5, 3 et 3,5 molécules de chaux pour une molécule de silice. Ces mélanges ont été cuits à la température du blanc éblouissant

2 CaO. SiO^2. — Craie : 200 ; silice : 60. Le produit obtenu est concrété, translucide et cristallin. Par refroidissement, il tombe en poussière (observation déjà faite par Le Chatelier). Quelques fragments ont été plongés dans l'eau à leur sortie du four et ne se sont pas réduits en poussière. Séchés et pulvérisés, ils ont donné une poudre blanche. Une briquette préparée avec cette poudre a donné une bonne prise au bout d'un jour. Très dur, sur verre, au bout de sept jours [1]. Essai bouillant : sain. Sur verre : très dur.

2,5 CaO. SiO^2. — Craie : 250 ; silice : 60. Le produit cuit est blanc, un peu aggloméré. Par le refroidissement, ne se réduit pas en poussière. Peu de prise, mais durcissement lent dans l'eau ; assez dur au bout de sept jours ; nettement dur au bout de six semaines. Briquette plongée dans la vapeur (après un jour de prise) : durcit bien ; très dure, saine, et sur verre au bout de six heures.

3 CaO. SiO^2. — Craie : 250 ; silice, 50. Masse cuite blanche, légèrement vitrifiée, pas de poussière. La poudre ne s'échauffe pas au contact de l'eau. La briquette se prend bien au bout d'un jour ; plutôt molle au bout de sept jours ; dure au bout de six semaines. Essai bouillant : saine : sur verre : très dure.

3,5 CaO. SiO^2. — Craie : 256 ; silice : 44. Masse cuite peu vitrifiée, tendre. Pas de poussière. Prise dure ; mais, sur verre, légère incurvation et cassure avant la mise en eau. Dans l'eau, prise très dure au bout de quelques semaines. Essai bouillant, sur verre : sain, dur.

Tous ces résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Silicates

Formules	Rapport $\frac{CaO}{SiO^2}$	CaO $^0/_0$	SiO^2 $^0/_0$	Essai froid	Essai bouillant
2 CaO SiO^2	1 : 85	65,11	34,89	Prise ferme, dur 7 jours, dur 6 semaines.	Sain ; sur verre, dur.
2,5 CaO SiO^2	2 : 33	70 00	30,00	Prise tendre, assez dur 7 jours, dur 6 semaines	» » »
3 CaO.SiO^2	2 : 80	73,68	26,32	» » »	» » »
3,5 CaO.SiO^2	3 : 27	76,56	23,44	Cassures ; tendre ; dur 6 semaines.	» » »

Ces résultats diffèrent évidemment de ceux obtenus par Le Chatelier. Il semble qu'il n'y ait aucune difficulté à obtenir une bonne combinaison de chaux pure et de silice pure, jusqu'à la proportion de trois molécules de chaux pour un molécule de silice, pourvu que la température soit suffisamment élevée et que les matières premières soient assez finement broyées. Le Chatelier n'a pas décrit sa méthode de broyage et de cuisson ; il est probable que les substances sur lesquelles il opérait étaient chauffées dans un creuset, et non au contact direct de la flamme. Dans ces conditions, il est certain que la température était bien inférieure à celle que nous avons utilisée.

Si, d'une part, la combinaison de la chaux et de la silice semble être complète aussi bien dans l'eau froide que dans la vapeur (ce que l'on constate par la constance de volume du produit), d'autre part, la prise dure des silicates fortement calcaires est extrêmement lente. Aucun des produits obtenus, à l'exception du premier, n'a montré de *prise* effective au bout de vingt-quatre heures, et les propriétés de prise graduelle qui caractérisent ces composés rappellent davantage celles des chaux hydrauliques que celles des ciments Portland.

(1) Les expressions abrégées « sur verre » et « hors verre » indiquent que la galette adhérait à la lame de verre ou s'en était détachée au bout du temps mentionné dans chaque cas.

D'après Hauenschild (1), les portions le plus fortement cuites (*grappiers*) de la chaux hydraulique de Teil présentent la composition suivante :

Silice	23,6 %	Magnésie	1,4 %
Chaux	64,7 »	Acide sulfurique	0,5 »
Alumine	1,4 »	Eau	7,6 »
Oxyde de fer	0,8 »		

Ce produit, après pulvérisation, donne une substance blanche que l'on utilise dans l'industrie pour la fabrication des objets en ciment. Or, l'analyse précédente correspond à un rapport $\frac{CaO}{SiO^2} = 2,74$, en sorte que la formule des *grappiers* serait approximativement $3CaO.SiO^2$. Nous verrons d'ailleurs, par la suite, que la présence de 1,4 % d'alumine suffit à modifier profondément le caractère du silicate.

B. Aluminates de chaux. — Mélanges de craie pure et d'alumine pure dans la proportion de 2, 2,5 et trois molécules de chaux pour une molécule d'alumine. Ces mélanges étant assez fusibles, les charges ont été cuites dans un grand creuset de platine chauffé au four Fletcher. La température (rouge vif) était la même que dans le cas des silicates.

$2CaO.Al^2O^3$. — Craie : 200 ; alumine : 102. Cuisson à feu direct : fusion à l'état de scorie. Cuisson en creuset : forte vitrification, semi-fusion. Poudre blanche. Au contact de l'eau : forte élévation de température. Prise au bout de quelques secondes (comme le plâtre). Briquette : prise dure ; sur verre, dure au bout de six semaines. Essai bouillant, sur verre ; assez dure, mais tendre à l'intérieur.

$2,5CaO.Al^2O^3$. — Craie : 250 ; alumine : 102. Cuisson à feu direct : fusion. Au creuset : semi-fusion. La poudre, au contact de l'eau, s'échauffe considérablement et fait prise presque aussitôt. Prise au bout de vingt-quatre heures, la briquette s'incurve et se fend au bout de trois jours ; tendre, fendue au bout de six semaines. Essai bouillant ; incurvation et cassures ; briquette tendre.

$3CaO.Al^2O^3$. — Craie : 300 ; alumine ; 102. Cuisson au creuset : semi-fusion. La poudre s'échauffe fortement au contact de l'eau ; prise rapide. Briquette : incurvée et fendue avant immersion dans l'eau ; désintégration complète dans l'eau. Essai bouillant : incurvation et fissures : briquette tendre.

Aluminates

Formules	Rapport $\frac{CaO}{SiO^2}$	CaO %	SiO^2 %	Essai froid	Essai bouillant
$2CaO.Al^2O^3$	1 : 10	52,38	47,62	Prise rapide ; dur, sain 6 semaines	Sain, sur vere, assez dur
$2,5CaO.Al^2O^3$	1 : 37	57,85	42,15	» » incurvation et fissures	Incurvation, fissures, tendre
$3CaO.Al^2O^3$	1 : 65	62,23	37,77	» » » »	» » »

Toutes les expériences qui précèdent nous ont amenés aux conclusions suivantes :

1° La chaux peut être combinée à la silice dans la proportion de trois molécules de chaux pour une molécule de silice.

Le produit ainsi obtenu présente une constance de volume presque parfaite et durcit bien, quoique lentement. Avec 3,5 molécules de chaux pour 1 molécule de silice, le produit n'est pas sain et se fissure dans l'eau.

2° La chaux peut être combinée à l'alumine dans la proportion de 2 molécules de chaux pour une molécule d'alumine. Le produit obtenu prend vite, durcit bien et offre une grande constance de volume. Avec 2,5 molécules de chaux pour 1 molécule d'alumine, le produit n'est pas sain.

II. — Formule générate pour ciments.

Si nous admettons que le silicate tricalcique et l'aluminate dicalcique sont les composés les plus basiques susceptibles d'exister dans le ciment de bonne qualité, nous arrivons à la formule suivante :

$$X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3)$$

dans laquelle X et Y sont des variables dont les valeurs respectives dépendent des proportions de silice et d'alumine que contient l'argile employée.

La formule $3CaO.SiO^2$ correspond à 2,8 parties (en poids) de chaux pour une partie de silice.

La formule $2CaO.Al^2O^3$ correspond à 1,1 partie de chaux pour une partie d'alumine.

Si nous substituons les poids aux équivalents, nous obtenons la formule suivante, indiquant le maximum de chaux que doit contenir un ciment convenablement calculé :

$$\text{Chaux } \% = \text{Silice } \% \times 2,8 + \text{alumine } \% \times 1,1.$$

Cette formule peut servir à calculer la proportion de chaux que l'on doit employer pour une argile de composition donnée. On multiplie le pourcentage de silice par 2 8 et le pourcentage d'alumine par 1,1 ; on ajoute ces deux produits, et la somme représente le nombre de parties de chaux exigées par 100 parties d'argile.

Comme 2.8 parties de chaux correspondent à 5,0 parties de carbonate de chaux, et que 1,1 partie de chaux correspond à 2,0 parties de carbonate de chaux, le calcul affectera la forme simple que voici :

5 fois le pourcentage de silice + 2 fois le pourcentage d'alumine = le nombre de parties de carbonate de chaux nécessaire pour 100 parties d'argile.

Comme exemple pratique d'application de cette formule, prenons une argile présentant la composition suivante :

Silice	65,4 %	Chaux	2,2 %
Alumine	16,5 »	Magnésie	1,9 »
Oyyde de fer	6,1 »	Humidité, etc.	7,9 »

(1) *Thonind. Zeit.*, 1893, 418.

Calculons maintenant la quantité de chaux (ou de carbonate de chaux) que l'on doit ajouter à cette argile de façon à réaliser un bon mélange pour ciment :

		Chaux
Silice $^0/_0$	$= 65,4 \times 2,8 =$	183,12
Alumine $^0/_0$	$= 16,5 \times 1,1 =$	18,15
	Total. . . .	201,27
Moins la chaux contenue dans l'argile . . .		2,20 partie
Chaux pour 100 parties d'argile		199,07 parties

Comme 56 parties de chaux correspondent à 100 parties de carbonate de chaux, nous avons : $\frac{199,07}{56} \times 100 = 355,5$ parties de carbonate de chaux pour 100 parties d'argile.

Le mélange convenable serait donc le suivant :

Argile	100,0 parties
Carbonate de chaux pur	355,5 —

La proportion de carbonate de chaux dans ce mélange serait de 78,0 $^0/_0$. La cuisson de ce produit donnera un ciment de qualité supérieure, pourvue que les matières premières soient finement broyées et que le mélange soit parfait.

Si nous nous reportons aux analyses de ciments que nous avons données au commencement de cet article, nous voyons que les deux premiers (ciments allemands) correspondent presque exactement à la formule ci-dessus. Les autres accusent un léger déficit en chaux par rapport à la quantité théorique. Il est d'ailleurs entendu que la formule en question indique la proportion *maximum* de chaux qu'on ne peut dépasser sans risque d'altérer les qualités du produit. En pratique, ce maximum ne peut être atteint que par un broyage et un mélange aussi parfaits que possible. Dans ces conditions, les qualités du ciment seront d'autant meilleures que la proportion de chaux se rapprochera davantage de celle indiquée par la formule.

Il est à noter que la formule :

$$X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3)$$

ne diffère de la formule *minimum* proposée par Le Chatelier que par le nombre de molécules de chaux que l'on suppose devoir se combiner à 1 molécule d'alumine.

La formule de Le Chatelier peut être écrite ainsi :

$$X(3CaO.SiO^2) + Y(3CaO.Al^2O^3).$$

En somme, la différence de composition de deux ciments préparés d'après ces formules n'est pas très grande, surtout si l'on emploie une argile pauvre en alumine. En revanche, avec une argile très alumineuse, la différence est beaucoup plus marquée. Si l'une ou l'autre de ces formules est exacte, elles doivent donner les meilleurs résultats, suivant qu'on les applique aux argiles fortement siliceuses ou aux argiles fortement alumineuses.

Nous devons mentionner ici que le moyen généralement usité pour représenter la composition des ciments par le *rapport de la chaux aux silicates*,

$$\frac{CaO}{SiO^2 + Al^2O^3 + Fe^2O^3}$$

manque de précision. Avec la silice pure, d'après la formule ci-dessus, le rapport sera 2,8 tandis qu'avec l'alumine pure il ne sera que 1,1. Avec les argiles de diverses teneurs respectives en silice et alumine, ce rapport variera dans des limites considérables.

Appliquons, par exemple, la formule précédente (en ne tenant par compte de l'oxyde de fer) à un kaolin et à une argile siliceuse. Nous aurons :

	Rapport
Kaolin (Silice : 45 ; Alumine : 40)	2,0
Argile siliceuse (Silice : 70 ; Alumine : 16)	2,5

Cette variation du rapport de la chaux aux silicates est mise en évidence par les chiffres du tableau ci-dessous qui donne la composition de ciments préparés d'après la formule proposée avec des proportions relatives variables de silice et d'alumine.

Formule $X(3CaO.SiO^2) + Y(CaO.Al^2O^3)$

		$\frac{CaO}{SiO^2}$	CaO $^0/_0$	SiO^2 $^0/_0$	Al^2O^3 $^0/_0$	Essai froid	Essai bouillant	Résistance à la traction (1) 7 jours	Résistance à la traction (1) 28 jours
Silicate . . Aluminate .	95,8 4,2	2,67	72,79	25,21	2,00	Prise dure, sain, sur verre 28 jours	Sain, hors verre, dur	154	173
Silicate . . Aluminate .	97,6 8,4	2,57	71,90	24,10	4,00	» » » »	» » »	148	227
Silicate . . Aluminate .	85,3 14,7	2,39	70,55	22,45	7,00	» » » »	Sain, sur verre, dur	180	205
Silicate . . Aluminate .	74,8 25,2	2,15	68,31	19,69	12,00	» » » »	» » »	105	84

(1) en livres (1 livre = 453 grammes) par pouce carré (1 pouce carré = 6,25 cent. carrés).

Formule $X(3CaO.SiO^2) + Y(3CaO.Al^2O^3)$, Le Chatelier

		$\frac{CaO}{SiO^2}$	CaO °/₀	SiO^2 °/₀	Al^2O^3 °/₀	Essai froid	Essai bouillant	Résistance à la traction (1) 7 jours	Résistance à la traction (1) 7 jours
Silicate . . Aluminate .	94,7 5,3	2,71	73,07	24,93	2,00	Non essayé	Non essayé	....	....
Silicate . . Aluminate .	89,4 10,6	2,63	72,47	23,53	4,00	Prise dure, sain, sur verre 28 jours	Fissures, hors verre, dur	196	240
Silicate . . Aluminate .	81 5 18,5	2,51	71,56	21,44	7,00	» » » »	Fissures, hors verre, tendre	155	234
Silicate . . Aluminate .	68,2 31,8	2,32	69,92	18,08	12,00	» hors verre, fissures	»	113	152

Pour déterminer laquelle des deux formules $[X(3CaO.SiO^2) + Y(3CaO.Al^2O^3)]$ ou $[X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3)]$ représente la proportion correcte de chaux dans les ciments, nous avons préparé une série de mélanges de craie, silice et alumine d'après les deux formules. Ces mélanges ont été broyés et cuits, puis essayés au point de vue de la constance du volume et de la résistance à la traction. La composition de ces mélanges était calculée en vue d'obtenir des ciments contenant respectivement 2, 4, 7 et 12 °/₀ d'alumine.

Nous avons observé que la présence de 4,2 °/₀ seulement d'aluminate $2CaO.Al^2O^3$ (soit 2 °/₀ d'alumine) suffisait pour communiquer au produit des qualités de dureté comparables à celles des meilleurs ciments commerciaux. Si l'on augmente la proportion d'aluminate, la masse cuite devient plus fusible. Le mélange à 12 °/₀ d'alumine donne une scorie semi-transparente qui constitue un ciment à prise rapide. Ces résultats sont très analogues à ceux que l'on obtient en pratique avec les argiles alumineuses, qui sont toujours d'une cuisson délicate en raison de la fusibilité des composés qu'elles forment avec la chaux.

Les masses cuites obtenues avec les mélanges dont nous venons de parler étaient d'un blanc bleuté. Comme pouvoir soudant et comme dureté, elles étaient analogues aux ciments Portland de bonne qualité, sauf toutefois dans le cas du mélange à 12 °/₀ d'alumine qui a donné une masse cuite dure, semi-fondue et difficile à broyer. Les ciments obtenus étaient parfaitement blancs. Sauf dans le cas du produit à 12 °/₀ d'alumine, c'étaient des ciments à prise lente. Les ciments à 2 et 4 °/₀ d'alumine ne dégageaient sensiblement pas de chaleur au contact de l'eau. Le produit à 7 °/₀ donnait une légère élévation de température et celui à 12 °/₀ s'échauffait fortement. Cette particularité, aussi bien que l'accroissement de rapidité de la prise avec la proportion d'alumine, indiquent que l'aluminate, en présence d'une forte proportion de silicate, se comporte exactement comme s'il était à l'état libre. Il semble donc très probable que, dans le ciment, le silicate de chaux et l'aluminate de chaux sont simplement *mélangés*, et non *combinés*.

Dans les deux tableaux ci-dessus, les résistances à la traction représentent toujours la moyenne des résultats fournis par deux briquettes de 0,5 pouce, préparées au moyen du ciment pur additionné de 22 °/₀ d'eau. Comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire, ces essais de traction n'ont par eux-mêmes aucune importance, et n'ont d'autre but que de montrer que les produits préparés par nous présentaient, au point de vue de la résistance, des qualités au moins égales à celles des ciments Portland commerciaux.

Ces tableaux montrent que la formule $X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3)$ donne des résultats uniformes et satisfaisants au point de vue des qualités de durcissement et de constance de volume avec des proportions d'alumine variant de 2 à 12 °/₀. Le produit à 12 °/₀ d'alumine est cependant de prise lente et de résistance faible.

D'après cette formule, un kaolin à 45 °/₀ de silice et 40 °/₀ d'alumine donnerait un ciment contenant 15,7 °/₀ d'alumine. Les expériences que nous avons faites avec des kaolins de diverses provenances ont montré que ces produits donnent une masse très fusible, difficile à cuire uniformément et difficile à broyer. Les ciments qu'ils fournissent sont de prise rapide et de résistance faible.

Passons maintenant aux résultats fournis par la première formule de Le Chatelier $[X(3CaO.SiO^2) + Y(3CaO.Al^2O^3)]$. Bien que les ciments préparés d'après cette formule présentent une composition peu différente de celle indiquée par l'autre, nous voyons cependant qu'ici la limite de chaux a été dépassée. Ce point est particulièrement mis en évidence par les résultats de l'essai bouillant. Les défauts sont encore plus apparents à mesure que la proportion d'alumine augmente, et, lorsque celle-ci atteint 12 °/₀, le ciment est nettement mauvais, même à l'essai froid. Il résulte de tout ceci qu'une tolérance de 3 molécules de chaux pour 1 molécule d'alumine est excessive, et que la formule qui n'en tolère que 2 est plus voisine de la vérité.

(1) en livres (1 livre = 453 grammes) par pouce carré (1 pouce carré = 6,25 cent. carrés).

III. — Role de l'oxyde de fer.

D'après Le Chatelier, les mélanges d'oxyde de fer et de carbonate de chaux donnent par cuisson, des produits qui foisonnent à l'eau et jouissent de propriétés hydrauliques.

Le Dr Schott (*Dingl. Polyt. Jour.*, CCII, 434 et 513) a trouvé que l'oxyde de fer pouvait être substitué à l'alumine dans les ciments, sans altérer leurs propriétés hydrauliques. Le même auteur a préparé de toutes pièces des ciments, composés exclusivement de chaux, de silice et d'oxyde de fer, qui durcissaient parfaitement bien.

Dans l'espoir de jeter quelque lumière sur le rôle exact que joue l'oxyde de fer dans les ciments, nous avons préparé un mélange d'oxyde de fer pur et de carbonate de chaux pur, susceptible de donner, par cuisson, un produit répondant exactement à la formule $2\,CaO, Fe^2O^3$. A la cuisson, ce mélange a fondu en une scorie noire qui a donné par broyage une poudre brune. La mise en pâte avec de l'eau n'a provoqué aucun échauffement, et nous n'avons pu observer aucun durcissement à l'air ou à l'eau froide. Cependant, une briquette, placée dans la vapeur après avoir été exposée vingt-quatre heures à l'air, a durci rapidement. Après plusieurs heures d'immersion dans l'eau bouillante, elle ne présentait aucune fissure et paraissait très dure.

Cette expérience montre que la chaux et l'oxyde de fer se combinent facilement pour donner un produit qui ne varie pas de volume, mais n'offre aucune propriété de durcissement à froid.

Nous avons ensuite préparé un mélange d'après la formule $3\,CaO.SiO^2 + 2CaO.\ Fe^2O^3$ contenant 7 % d'oxyde de fer. Le produit que nous avons obtenu était fusible, la masse cuite noire, la poudre d'un gris foncé. A froid : prise lente et dure, dure au bout de 28 jours. Essai bouillant : sain, dur, sur verre.

On remarquera que ce ciment ne contient que de la silice, de l'oxyde de fer et de la chaux. Couleur à part, la masse cuite et le ciment ressemblent très étroitement à la masse cuite et au ciment composés de silice, d'alumine et de chaux. Il semble donc que l'oxyde de fer et l'alumine se comportent d'une manière analogue en favorisant la combinaison de la silice et de la chaux.

Nous avons préparé alors un grand nombre de mélanges répondant aux formules :

$$1)\quad (3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3) + Z(Fe^2O^3)$$
$$2)\quad (3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3) + Z(2CaO.Fe^2O^3)$$

Dans la première de ces formules, l'oxyde de fer est indiqué seul, et non pas combiné à la chaux ; dans la seconde formule, ce même oxyde de fer est indiqué à l'état de combinaison avec deux molécules de chaux.

Ces deux mélanges ont donné des résultats pratiquement identiques ; les ciments qu'ils ont fournis étaient sains et de bonne qualité. A l'essai de traction, au bout de 28 jours, le ciment préparé d'après la formule (1) a donné de meilleurs résultats.

Un autre mélange a été préparé d'après la formule maximum de Le Chatelier :

$$3)\quad X(3CaO.SiO^2) + Y(3CaO.Al^2O^3) + Z(2CaO.Fe^2O^3).$$

Le ciment obtenu était très résistant, mais n'a pu résister à l'essai bouillant. La briquette placée dans l'eau froide s'est détachée du verre au bout de deux jours, ce qui indiquait nettement une proportion excessive de chaux.

Le tableau ci-dessous donne la composition et le rapport de la chaux aux silicates pour les ciments préparés d'après les formules précédentes.

Formules	CaO	SiO^2	Al^2O^3	Fe^2O^3	$\frac{Chaux}{Silicates}$
N° 1	69,68	23,32	4,00	3,00	2,29
N° 2	70,23	22,77	4,00	3,00	2,36
N° 3	71,09	21,91	4,00	3,00	2,46

Si l'on observe la similitude de composition des ciments n° 1 et n° 2, on voit que, avec les argiles ordinaires, il est absolument superflu de tenir compte de l'oxyde de fer dans le calcul de la proportion de chaux à employer. L'oxyde de fer se combine évidemment à la chaux de la même manière que l'alumine. Mais la proportion d'oxyde de fer que renferment les argiles ordinaires est si faible et la proportion de chaux combinée qui lui correspond est si insignifiante, qu'il est difficile d'assigner un rôle bien précis à l'oxyde de fer, dans les proportions où les ciments ordinaires le contiennent.

IV. — Role des Alcalis.

Beaucoup d'auteurs ont admis que les alcalis, la potasse et la soude, jouent un rôle important en favorisant la combinaison de la chaux avec la silice et l'alumine, et ils recommandent les additions d'alcalis aux matières premières qui n'en renferment qu'une faible quantité. Nos expériences personnelles nous ont cependant amené à conclure qu'il n'y a rien à gagner de ces additions, et c'est également l'avis de Feichtinger. Les essais qui précèdent ont montré que la silice pure, la chaux pure et l'alumine pure, exemptes d'alcalis, se combinent facilement pour donner une masse cuite dont la fusibilité dépend surtout de la proportion d'alumine ou d'oxyde de fer. Il ne paraît donc pas probable que les alcalis jouent un rôle important dans la fabrication des ciments.

Au surplus, nous avons étudié l'action de la soude sur les combinaisons de silice et de chaux. Nous avons préparé, à cet effet, deux mélanges répondant aux formules suivantes :

$$1)\quad 3CaO.SiO^2 + Na^2O$$
$$2)\quad 3CaO.SiO^2 + Na^2SiO^3.$$

Dans un cas comme dans l'autre, nous avons employé 5 % de carbonate de soude. Voici les résultats :

1. Soude volatilisée en grande partie. Masse cuite tendre, infusible. Poudre s'échauffant fortement au contact de l'eau. Briquette boursoufflée et fissurée avant immersion dans l'eau. Essai bouillant : produit tendre, boursoufflé.

2. Masse cuite tendre, infusible. Poudre ne s'échauffant pas au contact de l'eau. Briquette : prise assez bonne ; boursoufflures et fissures après deux jours d'immersion dans l'eau.

Il est intéressant et même surprenant de noter que, tandis que le silicate tricalcique 3 CaO. SiO^2 présente un volume constant et ne jouit que de faibles propriétés durcissantes, le même silicate additionné de silicate de soude donne un produit qui se bourouffle et se fissure.

En résumé, ces essais prouvent que la soude ne favorise en aucune manière la combinaison de la silice avec de fortes proportions de chaux.

V. — Role de la Magnésie.

Le rôle que joue la magnésie dans les ciments Portland est une question qui a déjà fait l'objet de travaux considérables. Elle a été récemment mise à l'étude par l'Association allemande des fabricants de ciment Portland. Certaines autorités admettent que la présence d'une forte proportion de magnésie a pour effet de dilater et de fissurer le ciment. Les recherches les plus intéressantes faites sur ce sujet sont celles de Dyckerhoff. D'après cet auteur, si l'on ajoute plus de 4 % de magnésie à un mélange normal pour ciment, ou si l'on substitue cette quantité à une proportion équivalente de chaux, la résistance du produit décroît considérablement. Des fissures ont été observées avec des ciments à 8 % de magnésie. Mais, comme nous l'avons dit plus haut, cette question de la magnésie est actuellement soumise à une étude très approfondie, dont les résultats ne pourront être publiés avant cinq ans.

En attendant ces résultats, il est permis d'envisager un autre point de vue de la question : nous voulons parler de l'influence de la magnésie sur les proportions de chaux et d'argile à employer pour obtenir un mélange convenable. Si, comme l'indiquent les formules de Le Chatelier, la magnésie remplace la chaux et se combine à l'argile, il est indispensable d'en tenir compte dans le calcul du mélange. Si, au contraire, la magnésie est inerte, comme quelques-uns le pensent, il n'y a pas lieu de s'en préoccuper, et l'argile à employer doit alors être proportionnée à la chaux seulement.

Nous avons entrepris un grand nombre d'expériences dans l'espoir de jeter quelque lumière sur cette question, et, bien que nos résultats soient encore incomplets, nous résumerons ici quelques faits qui nous paraissent déjà dignes d'être signalés.

Le premier point à résoudre est celui-ci : La magnésie forme-t-elle avec la silice et l'alumine des composés possédant des propriétés hydrauliques ? On sait déjà que la magnésie calcinée à haute température fait prise avec l'eau et durcit comme un véritable ciment.

La magnésie dont nous nous sommes servis a été gâchée avec de l'eau et moulée en galettes qui ont été séchées et cuites à la température du rouge blanc. La masse obtenue était cassante et très dure à broyer. La poudre, gâchée avec de l'eau, faisait prise lentement ; néanmoins la prise était dure au bout de vingt-quatre heures. Au bout de quelques jours, la galette était extrêmement dure, mais elle était fissurée aux angles. A l'essai bouillant, la galette s'est incurvée et fissurée.

La même magnésie, cuite seulement au rouge claire, n'accusait que de faibles propriétés hydrauliques, mais faisait prise assez bien. A l'essai bouillant, l'éprouvette restait tendre.

Il résulte de ces essais que la magnésie calcinée à très haute température possède une hydraulicité très nette, mais que son volume, après moulage, n'est pas constant.

Silicates et aluminates de magnésie. — On rencontre dans la nature plusieurs combinaisons de la magnésie avec la silice et avec l'alumine. A première vue, il ne semble donc pas que ces combinaisons puissent jouir de propriétés hydrauliques. Parmi ces minéraux, nous mentionnerons : le spinel ($MgO.Al^2O^3$), l'eustatite ($MgO.SiO^2$) et la forstérite ($2MgO.SiO^2$).

Il faut rappeler que l'aluminate monocalcique et le silicate dicalcique présentent des propriétés nettement hydrauliques. Il est donc évident que les composés magnésiens homologues en diffèrent totalement au point de vue de leur action sur l'eau.

Nous avons préparé des composés artificiels de magnésie et d'alumine en mélangeant de l'alumine pure et de la magnésie pure dans les proportions indiquées par les formules suivantes : $MgO.Al^2O^3$. $2MgO.Al^2O^3$ et $3MgO.Al^2O^3$. Ces mélanges ont été cuits à la température du rouge blanc. Aucun d'eux n'a fondu et ne s'est même vitrifié ; tous étaient poreux et tendres. Ils ont été pulvérisés, puis gâchés avec de l'eau sans donner signe de prise. Après plusieurs jours d'exposition à l'air humide, les briquettes étaient encore tendres et donnaient de la boue par immersion dans l'eau. Aucun de ces aluminates de chaux ne durcissait au contact de la vapeur.

Nous avons préparé ensuite des silicates de magnésie artificiels au moyen de silice pure et de magnésie pure. Les mélanges, cuits à la température la plus élevée que peut donner le four à gaz de Fletcher, ont fourni les résultats suivants :

$MgO.SiO^2$. — Masse cuite semi-fondue, dure, ressemblant à la porcelaine. Poudre ne durcissant ni à l'air, ni à l'eau, ni à la vapeur.

$2MgO.SiO^2$. — Masse cuite bien cohérente, poreuse, assez dure. Poudre ne durcissant ni à l'air, ni à l'eau, ni à la vapeur.

$3MgO.SiO^2$. — Masse cuite infusible, légèrement agglomérée, poreuse, tendre. La poudre, façonnée en galette, semble faire prise lentement à l'air humide ; mais, après quelques jaurs d'exposition à l'air, elle donne de la boue lorsqu'on la plonge dans l'eau. Aucun signe de prise dans la vapeur.

Des expériences précédentes, il résulte que les combinaisons de la magnésie avec l'alumine et avec la silice n'offrent aucune propriété hydraulique, et il est peu probable qu'elles jouent un rôle quelconque dans la prise et le durcissement des mortiers. Enfin, nous devons considérer comme douteuse l'existence du silicate et de l'aluminate tribasique, à l'état naturel.

Action de la magnésie sur l'argile. — Sur les conseils du Dr Dyckerhoff, nous avons entrepris d'autres expériences dans le but de rechercher si la magnésie est capable de décomposer l'argile lorsqu'on la calcine avec elle et d'en rendre soluble la silice.

L'action de la chaux sur les différentes variétés de silice a fait l'objet d'une curieuse étude que nous devons à Lunge (1). Cet auteur a observé que la silice du kaolin est rendue entièrement soluble par calcination avec la chaux, tandis que la silice précipitée et la silice cristallisée sont beaucoup moins sensibles à cette action. La solubilisation augmente néanmoins rapidement avec le degré de finesse de la substance. La méthode de Lunge consiste à soumettre le produit de la calcination à des épuisements répétés par l'acide chlorhydrique à 20 % et par une solution de carbonate de soude à 20 %. Par ce traitement, la chaux et la silice rendue soluble passent en solution, tandis que la silice non combinée reste inattaquée.

Dans mes expériences, nous nous sommes servis d'une argile ayant la composition suivante :

Perte au feu	7,46 %	Oxyde de fer	6,06 %
Silice	65,41 »	Chaux	2,22 »
Alumine	16,54 »	Magnésie	1,88 »

Cette argile a été calcinée à la température du rouge, puis finement pulvérisée, nous avons traité 1 gramme par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude d'après la méthode de Lunge. Le résidu s'élevait à 96,24 %. La perte par digestion dans ces réactifs n'était donc que de 3,76 %.

Nous avons alors préparé un mélange d'argile et de carbonate de chaux répondant à la formule :

$$X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3).$$

Ce mélange renfermait 356 parties de carbonate de chaux pour 100 parties d'argile. Par calcination à haute température, nous avons obtenu une masse cuite bien agglomérée, d'un vert grisâtre. Cette masse cuite a été pulvérisée et épuisée successivement par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude. Le résidu s'élevait à 0,4 % seulement. Toute la silice de l'argile avait donc été pratiquement solubilisée par la cuisson avec la chaux.

Nous avons préparé ensuite un mélange de magnésie et d'argile répondant à la formule :

$$X(3MgO.SiO^2) + Y(2MgO.Al^2O^3)$$

dans lequel la chaux du mélange précédent était simplement remplacée par une quantité équivalente de magnésie. Le produit contenait donc 144 parties de magnésie pour 100 parties d'argile. Ce produit, calciné à haute température, a donné une masse cuite rougeâtre, partiellement agglomérée. Son broyage a donné une poudre rose. Cette masse cuite, mélangée avec de l'eau, n'accusait aucune propriété hydraulique.

En tenant compte de la perte au feu subie par l'argile, la composition du mélange après calcination était la suivante :

Magnésie	60,87 %
Argile	39,13 »

Nous avons traité 1 gramme de ce produit par l'acide chlorhydrique et le carbonate de soude. Le résidu s'élevait à 10,14 %, soit environ un quart de la proportion d'argile. L'analyse de la solution et du résidu a donné les résultats suivants :

Solution	Silice	27,12 %
	Oxyde de fer et alumine	15,26 »
	Magnésie	48,36 »
Résidu	Silice	6,63 »
	Oxyde de fer et alumine	2,23 »
	Magnésie	1,43 »
		101,03 %

De ces expériences il résulte que la magnésie décompose l'argile lorsqu'on la calcine avec elle, mais que son action, à ce point de vue, est beaucoup moins énergique que celle de la chaux. Le produit de combinaison de l'argile avec la magnésie ne jouit d'aucune propriété hydraulique, et ne joue, par conséquent, aucun rôle dans la prise et le durcissement des mortiers.

Proportion d'argile nécessaire avec des matières premières magnésiennes. — Pour déterminer d'une façon définitive s'il y a lieu de tenir compte de la magnésie dans le calcul des proportions d'argile à employer, en cas de matières premières magnésiennes, nous avons fait de nouveaux essais au moyen d'une chaux dolomitique (éteinte à l'air) dont la composition était la suivante :

Chaux	43,5 %
Magnésie	31,0 »
Perte au feu	25,0 »
	99,5 %

Le calcul montre que, pour transformer toute la chaux en ciment d'après la formule proposée, et en laissant la magnésie libre, il faut employer 21,6 parties d'argile (de composition indiquée précédemment) pour 100 parties de chaux dolomitique.

Nous avons préparé un mélange d'après ces proportions, et nous l'avons calciné. La masse cuite était d'un vert sombre et bien agglomérée. Le ciment était de teinte jaunâtre, à prise lente, et durcissait bien dans l'eau. Les briquettes d'épreuve paraissaient parfaitement saines au bout de 28 jours. L'essai bouillant était également bon, et la galette restait bien adhérente à la lame de verre.

(1) *Thonind. Zeit.*, 1894, p. 655.

Dans ce ciment, nous avons :

$$\frac{\text{Chaux} + \text{Magnésie}}{\text{Silice} + \text{Alumine}} = 4{,}46$$

ce qui représente un excès considérable sur le rapport indiqué par la formule de Le Chatelier, dans laquelle la magnésie est supposée agir comme la chaux elle-même. Il est probable, comme l'indiquent les expériences de Dyckerhoff et de divers auteurs, que ce ciment tendra à se dilater et à se fissurer au bout d'un certain temps. A ce point de vue, il sera bon de le soumettre à des essais de longue durée. Ce défaut, comme semble l'indiquer l'essai bouillant, devra être attribué non pas à un excès de chaux ou à un manque d'argile, mais bien à une trop forte proportion de magnésie.

Un autre mélange, composé de 100 parties de chaux dolomitique et de 18 parties d'argile a donné des galettes qui s'incurvaient et se fissuraient, aussi bien dans la vapeur que dans l'eau froide.

Il semble donc que la formule proposée est applicable aux matières premières magnésiennes aussi bien qu'aux matières exemptes de magnésie, et qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de celle-ci dans le calcul de la proportion d'argile nécessaire.

Conclusions

Les conclusions auxquelles nos expériences nous ont conduits peuvent être résumées de la façon suivante :

1. — Les constituants essentiels du ciment Portland sont le silicate tricalcique associé à des proportions variables d'aluminate dicalcique. Sa composition peut donc être représentée par la formule :

$$X(3CaO.SiO^2) + Y(2CaO.Al^2O^3).$$

Cette formule laisse voir que la proportion convenable de chaux, dans le ciment Portland, est égale à 2,8 fois la proportion de silice, *plus* 1,1 fois la proportion d'alumine.

2. — L'oxyde de fer se combine à la chaux à température élevée, et se comporte comme l'alumine en favorisant la combinaison de la chaux. En pratique, cependant, on peut ne pas tenir compte de la présence d'oxyde de fer dans l'argile lorsqu'on calcule la proportion de chaux nécessaire.

3. — Si l'on en juge d'après les résultats fournis par la soude, les alcalis ne jouissent d'aucune propriété tendant à faciliter la combinaison de la chaux et de la silice. De ce fait, ils ne semblent jouer aucun rôle dans la formation du ciment.

4. — La magnésie, bien que susceptible d'acquérir des propriétés hydrauliques lorsqu'on la calcine seule, ne fournit pas de produits solubles à l'acide chlorhydrique lorsqu'on la cuit avec la silice, l'alumine ou l'argile. Il est probable qu'elle ne joue aucun rôle dans la formation du ciment. D'autre part, elle ne peut remplacer la chaux dans les mélanges pour ciments, dont la composition doit être calculée sur la base de la chaux *seule*, et sans tenir aucun compte de la magnésie.

Recherches sur les relations qui existent entre la composition chimique, la durée de la prise et la résistance des ciments.

Par **M. E. Ackermann**.

(*Chemiker Zeitung*, 1898, p. 9).

On cherche actuellement à augmenter à la fois le temps de prise et la résistance des ciments Portland en leur incorporant certaines matières étrangères susceptibles de modifier leur composition chimique. Candlot, en particulier, a étudié les effets obtenus par addition de chlorure de calcium à l'eau qui sert à préparer le mortier. Dans ce qui va suivre, j'exposerai une série d'essais entrepris en France, dans un laboratoire dépendant du ministère de la guerre. On sait que les ciments riches en silice prennent lentement, et que les ciments riches en alumine prennent au contraire très vite. Cependant, il est essentiel que les ciments ne renferment pas une trop forte proportion de silice, puisque 25 à 26 % seulement de cette silice peuvent passer à l'état de combinaison calcaire. Les conditions qui sembleraient le mieux répondre à la fabrication de ciments à prise lente se rattachent aux trois points théoriques suivants :

1° Addition de gypse aux matières premières, afin d'obtenir un mélange très intime.

2° Arrosage du ciment aussitôt après la cuisson, ce qui est peu pratique.

3° Broyage imparfait du produit.

En fait, aucune de ces conditions n'est applicable, car la résistance des ciments ainsi obtenus laisserait fort à désirer.

Le laboratoire français auquel j'ai fait allusion plus haut a étudié avec grand soin pendant plusieurs années les deux procédés suivants :

1° Addition de chlorure de calcium à l'eau servant à préparer le mortier.

2° Addition de gypse au ciment sec.

Avec le chlorure de calcium on est arrivé à obtenir des bétons à prise extrêmement lente. Au point de vue pratique, le début de la prise présente beaucoup plus d'importance que la fin, puisque, la réaction de la prise une fois commencée, tout effort supporté par l'ouvrage compromettrait sa solidité définitive. C'est donc le début de la prise que nous avons étudié avec un soin tout spécial.

Avec 5 % de solution de chlorure de calcium, la prise a commencé au bout de 42 minutes pour le ciment de Chantemille (N° 651) ; sans chlorure de calcium, elle a commencé au bout d'une minute. En augmentant la proportion de chlorure de calcium, la durée de la prise augmente également jusqu'à ce

qu'elle atteigne un certain maximum. Les chiffres suivants se rapportent encore au ciment de Chantemille ; ils indiquent le commencement de la prise pour différentes concentrations de la solution de chlorure de calcium.

Chlorure de calcium %	0	0.2	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12
Commencement de la prise (minutes)	1	2	2	2	8	16	21	42	39	25	19	5

Il s'agissait ensuite de déterminer quelle solution de chlorure de calcium convient le mieux pour un ciment donné. Suivant la composition chimique des produits, on a trouvé que la teneur de la solution en chlorure de calcium varie de 0,5 à 5 %. Voici, d'ailleurs, ces teneurs pour quelques ciments français.

	Teneur de la solution en chlorure de calcium
Société des Ciments Français de Boulogne-sur-Mer	2 %
Lavocat, Neufchâtel	3 —
Compagnie Nouvelle de Desvres	4 5 —
Vicat	4 —
Quillot (Yonne)	1 —
Dannes (Couronne)	4 —
Cambier (Pont-à Vendin)	2 —
Pavin de Lafarge	0,5 —
Chantemille	4,5 —

Cette composition de la solution de chlorure de calcium a été établie par un très grand nombre d'expériences.

Voici maintenant les modifications apportées par cette addition à la durée de la prise.

	Commencement de la prise	
	Avec eau douce	Avec eau douce contenant $CaCl^2$
Société des Ciments Français de Boulogne-sur-Mer	1 heure 12 minutes	3 heures 39 minutes
Lavocat, Neufchâtel	12 minutes 30 secondes	1 — 37 —
Compagnie Nouvelle de Desvres	7 minutes	2 — 43 —
Vicat	25 minutes	4 — 6 —
Quillot	1 heure 50 minutes	6 — 15 —
Dannes (Couronne)	11 minutes	2 — 29 —
Cambier	14 minutes	3 — 24 —
Pavin de Lafarge	2 heures 48 minutes	4 — 2 —
Chantemille	27 minutes	2 — 36 —

Bien qu'en pratique la résistance du ciment ne soit presque jamais pleinement atteinte, et que d'ailleurs un écart de quelques kilogrammes en plus ou en moins ne présente qu'une minime importance, il était essentiel de savoir si cette résistance ne serait pas notablement altérée par l'addition de chlorure de calcium. On a donc fait des essais de traction, d'une part avec le ciment pur, d'autre part avec le ciment additionné de 50 % de sable normal. Dans un cas comme dans l'autre, on faisait des essais parallèles avec de l'eau douce et avec de l'eau additionnée de chlorure de calcium dans les proportions indiquées plus haut. Les briquettes étaient placées soit dans l'eau douce, soit dans le sable humide.

On a étudié ensuite l'effet des additions de gypse. Le gypse, mélangé au ciment sec, retarde également la prise. Avec 3 % de gypse, la prise a lieu au bout de 3 heures 43 minutes pour les ciments de la Compagnie Nouvelle de Desvres (Nos 565 569) ; sans addition de gypse, la prise a lieu au bout de 8 minutes. En forçant la proportion de gypse, le temps de prise augmente jusqu'à un certain maximum. Par exemple, pour les mêmes ciments de Desvres Nos 556-569 additionnés de 5 % de gypse, la prise a lieu au bout de 3 heures 10 minutes. La proportion maxima de gypse à ajouter a été déterminée pour chaque ciment, ainsi qu'il suit :

	Proportion maxima de gypse à ajouter
Société des Ciments Français de Boulogne-sur-Mer	2 %
Lavocat, Neufchâtel	2 —
Compagnie Nouvelle de Desvres	2 —
Vicat	1,5 —
Quillot	1 —
Dannes (Couronne)	2 —
Cambier	2 —
Pavin de Lafarge	1,5 —
Chantemille	2,5 —

On voit que, suivant la nature du ciment, la proportion de gypse à ajouter oscille entre 1 et 2, 5 %. L'écart est beaucoup plus considérable avec le chlorure de calcium, puisque, dans ce cas, le maximum oscille entre 0,5 et 5 %. Pour certains ciments, en particulier pour ceux de Quillot et Pavin de Lafarge, une plus forte addition de gypse est parfaitement superflue.

Avec l'addition maxima de gypse, le temps de la prise est modifié de la façon suivante :

	Commencement de la prise	
	avec eau douce	avec eau douce et gypse
Société des Ciments Français de Boulogne-sur-Mer	1 heure 19 minutes	5 heures 28 minutes
Lavocat, Neufchâtel	12 minutes	4 — 5 —
Compagnie Nouvelle de Desvres	7 minutes	4 — 13 —
Vicat	29 minutes	4 — 23 —
Quillot	2 heures 3 minutes	7 — 13 —
Dannes (Couronne)	10 minutes	4 — 49 —
Cambier	13 minutes	4 — 55 —
Pavin de Lafarge	2 heures 48 minutes	5 — 57 —
Chantemille	28 minutes	3 — 47 —

Ces ciments sont les mêmes que ceux ayant servi aux essais avec le chlorure de calcium. Or, on peut constater que le début de la prise à l'eau douce n'est pas le même dans les deux séries d'expériences. Mais l'écart, d'ailleurs peu important, s'explique simplement par ce fait que les essais n'ont pu être faits le même jour. Nous voyons, d'autre part, que le temps de la prise est augmenté davantage par le gypse que par le chlorure de calcium.

D'autres expériences ont été faites en employant, pour la préparatian du mortier, une solution saturée à froid de sulfate de chaux, sans addition de gypse solide. Mais une semblable solution n'a qu'un effet insignifiant sur la durée de la prise, en raison même de sa faible teneur en sulfate de chaux.

Le gypse, aussi bien que le chlorure de calcium, influe non seulement sur le point de départ de la prise, mais aussi sur sa durée. Les essais de traction ont été faits soit sur le ciment « pur » et avec 50 % de sable normal, soit avec le ciment « gypseux » et avec 50 % de sable normal. Dans tous les cas, le mortier était préparé avec de l'eau douce. On a essayé ainsi 9 ciments, à savoir : 2 de la Société des Ciments Français, 2 de la Compagnie Nouvelle, 2 de Lavocat (Neufchâtel), 2 de Quillot et 1 de Vicat. Le tableau ci-dessous donne les résultats moyens obtenus dans ces essais. Ces résultats sont exprimés en kilog. par cent. carré.

Action du chlorure de calcium et du gypse sur la résistance des ciments

		Résistance à la traction après :					
		1 semaine	4 semaines	3 mois	6 mois	1 année	2 années
Ciment	Chlorure de calcium	36,7	43,9	43.5	42,0	48,0	50.8
	Eau douce	29,4	37,9	42,8	42,7	45.8	49,4
	Gypse	37,5	47,4	50,3	50,1	55,8	54.6
Ciment avec 50 % de sable normal immergé dans l'eau douce	Chlorure de calcium	29.8	39,2	45,0	46,5	50,9	53.0
	Eau douce	24,2	34,8	41,6	44,4	47,5	50,3
	Gypse	30,1	41.6	47,6	51,0	54,0	55,1
Ciment avec 50 % de sable normal plongé dans le sable humide	Chlorure de calcium	30,7	40.3	46.9	49,1	52,2	54.8
	Eau douce	24.9	34,4	42.0	45 0	47,7	50,2
	Gypse	32,3	42,1	48,0	52,0	54,5	56,7

De ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes ;

1° La résistance d'un ciment augmente lorsqu'on lui incorpore, à l'état sec, une petite quantité de gypse, ou lorsqu'on ajoute un peu de chlorure de calcium à l'eau qui sert à préparer le mortier. Cette remarque s'applique exclusivement à l'eau douce.

2° Le gypse a un effet plus marqué que le chlorure de calcium au point de vue de l'accroissement de résistance.

3° Au bout d'un certain temps, la résistance des éprouvettes préparées avec 50 % de sable normal est plus grande lorsqu'elles ont été plongées dans le sable humide que lorsqu'elles ont été immergées dans l'eau douce.

L'emploi du gypse semble plus avantageux que celui du chlorure de calcium. Mais, en raison de la difficulté qu'on éprouve à l'incorporer d'une façon intime au ciment sec, le service du génie a donné la préférence au chlorure de calcium en solution On pourrait, il est vrai, mélanger le gypse aux matières premières, dès le début de la fabrication, et obtenir ainsi un produit très homogène ; mais, en France, le service du génie a souvent des travaux à effectuer en eau de mer, et, dans ce cas, les ciments gypseux tout préparés ne sauraient être utilisés. Des expériences répétées ont montré que des ciments à 2 % de gypse ne présentent plus aucune solidité au bout de 6 mois d'immersion dans l'eau

de mer. Pour les produits à 3-5 % de gypse, la destruction de l'ouvrage est complète au bout de la même période d'immersion. Les ciments au chlorure de calcium présentent, au contraire, une très grande solidité dans les mêmes conditions.

On a donc poursuivi de préférence l'étude des propriétés du ciment au chlorure de calcium, et l'on a trouvé qu'il possédait, outre les qualités énumérées plus haut, celle de résister beaucoup mieux à l'action du froid. On observe également, pour ces ciments, que la proportion de chaux libre diminue par la prise, ce qui constitue, au point de vue de la résistance, un avantage considérable.

Le chlorure de calcium est un produit résiduel de la grosse industrie chimique que l'on peut obtenir à très bon marché. La solution qui convient le mieux est celle à 1 %. On devra donc employer 1,25 % de chlorure de calcium commercial, celui-ci renfermant en moyenne 33 % d'eau.

Voici d'autres résultats fournis par les ciments de Cambier, de Pavin de Lafarge et de Chantemille. Ces résultats sont exprimés en kilog. par centimètre carré.

		Résistance à la traction après :		
		28 jours	3 mois	6 mois
Ciment pur	Solution de chlorure de calcium	40,2	45,2	48 3
	Eau douce	38.7	43,9	44,3
	Gypse, puis eau douce	43,8	50 2	53,0
Ciment avec 50 % de sable, immergé dans l'eau douce	Solution de chlorure de calcium	36.6	44,3	49 2
	Eau douce	34,9	43,0	47,3
	Gypse, puis eau douce	39.2	48.9	54.1
Ciment avec 50 % de sable, plongé dans le sable humide	Solution de chlorure de calcium	38,3	46,5	52,7
	Eau douce	35,2	42.9	49,4
	Gypse, puis eau douce	38,4	51,2	54,6

En ce qui concerne l'emploi de ciments Portland dans les ouvrages en béton, il était intéressant de savoir si l'addition de gypse ou de chlorure de calcium fournirait un produit résistant. Dans ce but, j'ai fait une série d'essais de résistance à la compression, et j'ai pu constater que l'une et l'autre de ces deux substances ont pour effet d'augmenter la résistance. Mais, dans ce cas, le chlorure de calcium agit plus efficacement que le gypse. Ceci s'explique en remarquant que la solidité d'un béton dépend surtout de l'absence plus ou moins complète de soufflures dans sa masse. Or, le chlorure de calcium est évidemment plus apte à remplir les interstices laissés dans l'ouvrage. De plus, il est probable qu'en présence de cette substance la cohésion est plus grande. La solidité d'un béton dépend non seulement de la résistance propre du ciment, du sable et du caillou, ainsi que de la répartition plus ou moins parfaite du liant employé, mais encore de la cohésion plus ou moins grande qui existe entre ce liant et les corps siliceux qui entrent dans la composition de l'ouvrage.

Les essais de compression ont été faits sur des éprouvettes cylindriques de 50 centimètres carrés de section, au moyen de la presse Schickert. Trois éprouvettes ont été préparées avec 350 grammes de ciment, 550 grammes de sable normal et 1.500 kilogrammes de cailloux (6 à 19 millimètres de diamètre). Le caillou et le sable employés étaient exempts de matières alumineuses.

Pour chaque type de ciment, on a préparé 6 compositions différentes pour éprouvettes de compression, savoir :

1° Eprouvette préparée avec une solution de chlorure de calcium, puis, après durcissement de 24 heures dans l'air humide, plongée dans l'eau douce.

2° Même éprouvette que la précédente, mais plongée dans le sable humide.

3° Eprouvette préparée à l'eau douce, puis, après durcissement de 24 heures dans l'air humide, immergée dans l'eau douce.

4° Même éprouvette que la précédente, mais plongée dans le sable humide.

5° Composition gypseuse préparée à l'eau douce, puis, après durcissement de 24 heures à l'air humide, immergée dans l'eau douce.

6° Même composition que la précédente, mais plongée dans le sable humide.

On a essayé de cette façon 6 types de ciments, savoir : 2 de la Société des Ciments Français de Boulogne, 1 de la Compagnie Nouvelle de Desvres, un de Lavocat (Neufchâtel), 1 de Pavin de Lafarge et 1 de Chantemille. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous. Ces résistances sont exprimées en kilogrammes par centimètre carré.

		Résistance à la compression après :		
		28 jours	3 mois	6 mois
Eprouvette de béton dans l'eau douce	Solution de chlorure de calcium	197	259	297
	Eau douce	176	236	290
	Gypse, puis eau douce	206	236	292
Eprouvette de béton plongée dans le sable humide	Solution de chlorure de calcium	218	228	273
	Eau douce	172	231	245
	Gypse, puis eau douce	181	243	254

Il ressort de ces résultats que le gypse et le chlorure de calcium augmentent la résistance à la compression, et que le chlorure de calcium semble agir, dans ce sens, plus efficacement que le gypse. Enfin, on voit que les éprouvettes immergées dans l'eau douce acquièrent une plus grande résistance que celles plongées dans le sable humide.

Je donne, en terminant, la composition moyenne des différents ciments employés au cours de ces essais.

	Société des ciments français	Lavocat (Neufchâtel)	Compagnie nouvelle de Desvres	Quillot	Dannes	Cambier	Chantemille
Silice	22,45	22,10	22,90	22 40	22,60	23.90	20,55
Alumine	7,80	8,40	7,60	7 65	6,75	6,25	8,70
Oxyde de fer	2.48	2,50	2.55	2.45	2,60	2,60	2,90
Chaux	64 20	63,55	63.30	62.50	62,70	63,25	61,85
Magnésie	0,78	0,75	0.91	1,55	0,86	0,59	1,20
Acide sulfurique	0,65	0,87	0.56	0,39	0,41	0,85	0,63

Note sur les bétons de ciment Portland.

Par **M. M. Andreas Lundsteigen.**

(*American Society of Civil Engineers* ; *Industries and Iron*, 1267-1268).

Il y a un certain nombre d'années, la Société allemande des fabricants de ciment a publié un mémoire attestant que le ciment Portland de bonne qualité ne pouvait être bonifié par l'addition d'aucune substance étrangère. Il semble que le but de cet article ait été de contrecarrer l'action des marchands toujours disposés à introduire dans leurs produits des matières de mauvaise qualité, et de sauvegarder ainsi la réputation des ciments allemands qui commencent à envahir le monde entier.

Il est bon de rappeler que, si l'usage des mortiers hydrauliques est très ancien, les études sérieuses relatives à la prise et au durcissement sont de date assez fraîche. Toutes les fois qu'un accident était signalé dans un ouvrage en béton, on en cherchait invariablement la raison dans la main-d'œuvre défectueuse ou dans la mauvaise qualité du ciment alors qu'aucune de ces deux causes n'était en jeu. Un ciment était considéré comme mauvais lorsque, en dépit d'une fabrication irréprochable, il contenait trop de chaux libre, de magnésie ou d'acide sulfurique. En fait, l'action nuisible de la chaux libre a été reconnue de tout temps ; mais, à l'heure actuelle, et avec les méthodes de fabrication dont on dispose, il est très simple d'éviter sa présence, et c est là un défaut qu'on a rarement l'occasion de signaler.

Une proportion de magnésie supérieure à 1,5 $^0/_0$ a été longtemps considérée comme dangereuse, et, même à l'heure actuelle, les contrats de livraison fixent généralement une teneur en magnésie inférieure à 2 $^0/_0$ Les fabricants allemands, pour qui cette question de la magnésie était d'une importance considérable, l'ont étudiée et discutée à plusieurs reprises. Aujourd'hui, ils admettent qu'une proportion de 3 $^0/_0$ est sans effet nuisible, et l'on trouve des contracts de livraison autorisant une teneur de 5 $^0/_0$. A mon avis, ce changement d'opinion ne résulte pas tant des proportions variables de magnésie dans le ciment que de l'excès, plus ou moins considérable, de constituants basiques tels que chaux, magnésie, soude et potasse.

La présence d'acide sulfurique est considérée comme sans inconvénient, pourvu que sa proportion ne dépasse pas 1 à 1,5 $^0/_0$. Des recherches très précises sur le rôle des sulfates dans les ouvrages en béton ont été entreprises plus récemment par Erdmenger, Candlot et Michaëlis. Il résulte de ces travaux que le rôle de l'acide sulfurique est lié surtout à la présence de l'alumine, et ce rôle est absolument variable suivant que les sulfates ont été ajoutés avant ou après la cuisson. S'ils ont été mélangés intimement avec les matières premières, non seulement leur présence en grande quantité n'est pas nuisible, mais elle est au contraire très avantageuse pour la qualité du ciment.

Je ne crois pas que les consommateurs de ciments aient à se préoccuper outre mesure des inconvénients plus ou moins bien définis que je viens de signaler. Bien peu de ciments renferment un excès de chaux libre, de magnésie ou d'acide sulfurique. S'ils en contenaient, les essais ordinaires à l'eau froide indiqueraient en quelques jours l'action nuisible des sulfates ; une simple analyse donnerait la proportion de magnésie et un essai de vingt-huit jours à l'eau froide ou un essai de quelques jours à l'eau chaude indiquerait la présence de chaux libre. Le principal danger que l'on rencontre dans la construction des ouvrages en béton n'a rien à voir avec les causes qui précèdent. Il peut provenir, au contraire, de l'emploi de ciments d'excellente qualité dont le broyage, poussé à la dernière limite, permet au fabricant d'augmenter la proportion d'éléments basiques jusqu'au maximum, sans maintenir une quantité appréciable de chaux libre. Un ciment répondant à ces conditions donnera d'excellents résultats si l'ouvrage est exposé à l'air ou tout au moins à l'abri de l'action continuelle de l'eau. Dans ce genre d'ouvrages, on peut employer une plus grande quantité de sable, et le béton ainsi obtenu sera toujours plus résistant que ceux fournis par les ciments d'ancienne fabrication, pauvres en chaux et broyés grossièrement.

Le même sable a été employé dans tous ces essais. Il était passé au tamis de 16 mailles par pouce carré[1] et retenu sur le tamis de 20 mailles. Toutes les briquettes, façonnées à la main, contenaient des proportions d'eau déterminées à l'avance pour donner les meilleurs résultats avec chaque ciment particulier.

TABLEAU I

Résistance a la rupture

Échantillons	Résidu sur tamis de		Ciment pur					Ciment : 1 partie. Sable : 4 parties				
	20 mailles par pouce carré	100 mailles par pouce carré	7 jours	28 jours	6 mois	1 an	2 ans	7 jours	28 jours	6 mois	1 an	2 ans
a	1,0	6,0	528	731	752	797	854	133	1[illegible]0	249	263	185 (3)
b	1,0	6,0	563	785	806	8[illegible]3	956	108	173	192	143 (3)	000 (3)
c	4,0	14,5	422	547	664	730	851 (2)	80	114	131	128	103 (3)
d	6.5	19,5	528	692	730	752	813	90	119	172	151 (3)	19 (3)
e	2,5	18,0	396	572	740	7[illegible]5	774 (2)	71	117	151	154	107 (3)
f	4,0	19.5	481	579	802	853	970	62	113	2[illegible]9	233	184
g	6,0	23,0	563	69[illegible]	821	884	953	59	108	218	250	266
h	5,0	21,0	364	502	804	912	923	40	96	197	216	194
i	4,0	18,0	349	541	876	831	835	32	105	200	226	238

L'eau employée, aussi bien pour le moulage que pour l'immersion, était de l'eau de puits contenant :

Sulfate de chaux	1,0214 gr. par litre
» de magnésie	0,22[illegible]8 »
Chlorure de sodium	0,1515 »

Les échantillons *a* et *b* étaient des ciments Portland de fabrication allemande, *c*, de fabrication belge et *d* de fabrication anglaise. Les échantillons *f*, *g*, *h* et *i* étaient des ciments Portland américains. Les échantillons *e* et *i* avaient été conservés au laboratoire pendant dix-huit mois, et ils s'étaient un peu agglomérés ; les autres étaient de fabrication récente et d'excellent aspect.

En examinant les essais avec sable du tableau I, il faut remarquer que les briquettes qui se sont rompues au bout de peu de temps contenaient plus d'éléments basiques (chaux et magnésie) par rapport aux éléments acides (silice, alumine et oxyde de fer) que les autres échantillons. C'est ce qui ressort des analyses faites sur ces échantillons.

Il y a longtemps que j'ai observé que, pendant la phase de durcissement d'un mortier de ciment, une partie de la chaux se sépare continuellement de sa combinaison moléculatre avec la silice, l'alumine ou l'oxyde de fer. En d'autres termes, ces substances sont capables de se combiner avec plus de chaux et de magnésie à l'état sec (dans le four de cuisson) qu'à l'état humide (dans le mortier). D'après Michaëlis, la proportion de chaux mise en liberté dans les ciments Portland ordinaires s'élève en moyenne à 33 %, et cette chaux devient ainsi susceptible de se combiner à d'autres éléments acides. Au contact de l'air, cette chaux libre se transforme, du moins superficiellement, en carbonate qui ne nuit en rien à la qualité du béton. En contact prolongé avec l'eau douce, cette même chaux libre est éliminée par dissolution ; le béton devient alors plus poreux et moins résistant. Enfin, dans l'eau de mer ou dans l'eau contenant en dissolution des sels minéraux, ces sels se combinent à la chaux hydratée pour former des sels doubles volumineux qui gonflent et détruisent l'ouvrage.

M. Gerhart Herfeldt a discuté le même sujet, et il a montré, comme l'avait fait Michaëlis, de quelle manière on peut bonifier le ciment Portland par addition de trass. J'ajouterai cependant que les essais de M. Herfeldt n'ont porté que sur vingt-huit jours, période absotument insuffisante pour déterminer la valeur réelle de ces additions.

J'ai souvent noté que le sable non lavé donne de meilleurs résultats que le sable lavé à fond et purifié. Je ne m'explique ce fait que par la présence, dans le sable brut, de substances argileuses tendant à se combiner à l'hydrate de chaux mis en liberté par immersion du ciment. C'est cette circonstance qui m'a amené tout d'abord à améliorer la qualité du béton par addition d'une certaine quantité de matériaux siliceux de bonne qualité, et l'expérience a vérifié mes suppositions.

Parmi les innombrables essais conduits d'une façon plus ou moins systématique, j'ai choisi ceux des tableaux ci-dessous qui me semblent très bien résumer la question.

TABLEAU II

	Ciment pur	Ciment : 1 partie Sable : 3 parties Eau : 12 %	Ciment : 1 partie Silice : 1 partie Sable : 3 parties Eau : 12 %
7 jours	419	77	33
28 »	454	136	100
6 mois.	847	264	341
11 »	950	298	470
2 ans	»	»	582

(1) 1 pouce carré = 6 cm 25.
(2) Ces briquettes étaient fendues fortement. — (3) Ces briquettes étaient fendues aux angles.

TABLEAU III

	Ciment pur	Ciment : 1 partie Sable : 2,5 parties Eau : 12 %	Ciment : 1 partie Silice : 1 partie Sable : 3 parties Eau : 12 %
7 jours	507	89	40
28 »	685	163	125
4 mois	911	252	314
11 »	917	254	374

TABLEAU IV

ESSAIS DE COMPRESSION (EN LIVRES PAR POUCE CARRÉ)

	Ciment Portland allemand		Ciment Portland américain	
	Ciment = 1 Sable = 1	Ciment = 1 Silice = 1 Sable = 8	Ciment = 1 Sable = 4	Ciment = 1 Silice = 1 Sable = 8
7 jours	445	218	282	167
28 »	776	441	603	320
80 »	1047	700	945	558
6 mois	306	901	1094	805
12 »	»	1518	1403	1409
1 an à l'air 36 jours à l'eau froide 10 » à l'eau chaude sous pression	836	< 2030	1846	1804

TABLEAU V

ESSAIS AVEC PROPORTIONS VARIABLES DES CONSTITUANTS

	Ciment pur		Ciment = 2 Silice = 1	Ciment = 1 Silice = 1		Ciment = 1 Silice = 2	Ciment = 2 Silice = 6		Ciment = 2 Silice = 1 Sable = 6	Ciment = 1 Silice = 1 Sable = 6		Ciment = 1 Silice = 2 Sable = 6
	A	G	A	A	G	A	A_1	G_1	A	A_2	G_2	A
7 jours	464	566	233	95	147	42	129	185	55	27	52	—
28 »	601	800	284	154	243	84	183	223	115	92	92	76
80 »	—	—	—	—	—	—	248	215	181	151	131	141
6 mois	—	—	513	373	504	262	293	294	256	213	218	175
12 »	882	891	683	546	613	474	366 436 (1)	287 287 (1)	414	422 292 (1)	415 305 (1)	404

Le tableau IV résume les essais de compression ; les résultats sont exprimés en livres par pouce carré.

Le tableau V montre les résultats obtenus en variant les proportions des divers constituants. A est un ciment américain, G un ciment allemand (le même que le ciment *a* du tableau I).

Dans tous les tableaux qui précèdent, ce qui est appelé « Silice » est en réalité un sable volcanique que l'on trouve en quantités considérables dans le Nébraska et le Colorado. Sa composition chimique est très analogue à celle de la terre de Santorin (Grèce) et du trass d'Allemagne. L'analyse des échantillons employés dans mes expériences m'a donné les résultats moyens suivants :

Silice	71,78 %
Acide titanique	0,80 »
Alumine	12.71 »
Oxyde de fer	2,29 »
Magnésie	0.35 »
Chaux	1,01 »
Eau de constitution	4 52 »
Alcalis (par différence)	6,54 »

(1) jour à l'air, 10 jours à l'eau froide, 10 jours à l'eau bouillante sous des pressions successives de 20 à 90 livres par pouce carré.

Ces produits volcaniques, de même que le trass et la pouzzolane, ont été employés depuis fort longtemps dans la préparation des mortiers hydrauliques. En 1855-59 Smeaton les avait déjà utilisés pour la construction du phare d'Eddystone. Mais jusqu'ici on s'en est fort peu servi comme addition au ciment Portland.

Dans les localités où l'on ne rencontre pas ces substances, on peut avoir recours à d'autres matières. Certains sous produits de la fabrication de l'alun, par exemple, semblent donner d'assez bons résultats. Il en est de même de quelques types de sables argileux employés à l'état de poudre extrêmement fine.

D'après mes expériences, un mélange de sable et de ciment broyés ensemble (ciment de sable) donnera, pour les essais à courte période, de meilleurs résultats que lorsque les deux ingrédients sont mélangés après avoir été broyés séparément. Mais, pour les essais à longue période, la différence, s'il y en a une, ne paraît pas appréciable. On peut voir à quel point ces matières siliceuses sont susceptibles de se combiner à la chaux libre, en additionnant un ciment Portland de quantités variables de chaux non cuite ou imparfaitement cuite et en préparant avec ces mélanges des briquettes contenant des proportions également variables de la matière siliceuse choisie. Le tableau VI résume quelques expériences effectuées dans ce sens.

TABLEAU VI

	Ciment = 1 Chaux partiellemnt cuite = 0,5 Sable = 4 α	Ciment = 1 Chaux partiellement cuite = 0,5 Sable = 8 Silice = 1 β	Ciment = 1 Chaux partiellement cuite = 2 Sable = 6 Silice = 1 γ
7 jours	154	36	41
27 »	88	64	107
60 »	Brisé en morceaux	37	174
180 »	—	132	435
330 »	—	168	492

Il est particulièrement intéressant d'étudier les résultats de la colonne β : tandis que l'action destructive de la chaux libre se fait sentir de plus en plus fortement pendant les soixante premiers jours, — temps au bout duquel les briquettes de la colonne ont perdu toute solidité — les briquettes de la colonne β, bien qu'un peu affaiblies, reprennent de la résistance, grâce à la neutralisation plus ou moins parfaite de la chaux libre. Les briquettes de la colonne γ montrent un accroissement constant et uniforme de résistance, ce qui indique que le béton était sain dès le début.

Sur la prise des ciments hydrauliques calcaires.

Par **M. W. Michaelis.**

(*Engineering*, 1898, p. 159) (1).

Il y a plus de 2 000 ans que les ciments à base de chaux et de pouzzolanes sont employés comme mortiers hydrauliques, et jusqu'ici le *processus* de leur formation n'a pas été déterminé d'une façon certaine. Un fait qui semble acquis, c'est que deux substances seulement concourent à cette formation : la silice et la chaux. Les autres corps qui entrent dans la composition du ciment (alumine, oxyde de fer, magnésie, alcalis, acide sulfurique et acide carbonique), bien que jouant chacun un rôle spécial dans la prise, ne peuvent et doivent être considérés que comme des constituants auxiliaires. Considérés en eux-mêmes, ils sont incapables de donner, par combinaison avec la chaux, un corps susceptible de prendre le nom de ciment.

Selon les uns, le durcissement d'un mortier hydraulique est la conséquence d'une cristallisation provoquée par des réactions purement chimiques. D'autres admettent un *processus* presque exclusivement d'ordre physique, et croient à l'existence d'un corps colloïdal dont la composition varierait dans certaines limites.

Faute de preuves à l'appui de l'hypothèse que j'appellerai « purement chimique », et en raison même de l'impossibilité où l'on s'est trouvé de préparer par voie humide des hydrosilicates cristallisés, j'ai incliné longtemps à croire que le durcissement des ciments hydrauliques calcaires est surtout un phénomène physique, basé sur l'attraction des surfaces, et très analogue aux phénomènes de la teinture et du tannage. Cette hypothèse a été émise pour la première fois, à ma connaissance du moins, par Cherreal.

On sait que, seules, certaines modifications de silice jouissent de la propriété de faire prise hydraulique avec la chaux. La silice hydraulique, en général, est amorphe.

Si l'on veut examiner de plus près le phénomène de la prise hydraulique, il faut d'abord étudier l'action de l'hydrate de chaux sur la forme la plus pure de pouzzolane, c'est-à-dire la silice hydraulique elle-même, puis sur l'alumine, et enfin sur l'oxyde de fer. Ces trois substances ont été désignées sous le terme général de « facteurs hydrauliques ».

---

(1) Ce mémoire a été lu à Stockholm devant la Société d'unification des méthodes d'essai des matériaux industriels.

Si l'hydrate de silicium sec (acide hydrosilicique), qui contient environ une demi-molécule d'eau, est mélangé à la température ordinaire avec du lait de chaux, on observe que la masse se coagule au bout de quelques minutes, et qu'elle durcit. Si, maintenant, on mélange au même lait de chaux une silice hydraulique plus cohérente, par exemple une silice de précipitation fortement calcinée, telle qu'on l'obtient dans l'analyse des silicates (*tridymite*), la coagulation et le durcissement exigent un temps beaucoup plus long, qui n'excède cependant pas 24 heures.

La pouzzolane naturelle — opale, trass, santorin, pierre ponce, etc. — se comporte de la même manière.

Passons à l'alumine. Si l'hydrate d'alumine séché à l'air ou calciné est mélangé, sous forme de poudre fine, avec de l'hydrate de chaux, on observe, comme dans le cas précédent, une coagulation et un durcissement.

Enfin, l'hydrate ferrique pulvérisé et mélangé à l'hydrate de chaux donne une masse qui se coagule et se durcit, mais à un très faible degré.

L'hydrosilicate de chaux durci n'est attaqué que très légèrement par l'eau. Toutefois, si l'on a évité la formation de carbonate de chaux, la masse se ramollit graduellement de l'extérieur à l'intérieur (par élimination de la chaux).

L'aluminate de chaux durci est fortement attaqué et ramolli par l'eau. Quant au ferrate, il est totalement décomposé dans un temps très court.

Si l'on fait agir sur la silice hydraulique de l'eau de chaux saturée (contenant des fragments de chaux en suspension), on obtient une masse dont le centre est toujours formé d'acide hydrosilicique, tandis que la partie extérieure est composée d'une enveloppe d'hydrosilicate de chaux se présentant sous forme d'excroissances irrégulières. L'imperméabilité de cette enveloppe empêche toute action ultérieure de la chaux sur la silice.

Si, au lieu de silice, on prend de l'hydrate d'alumine pur ou de l'alumine calcinée, on obtient encore une enveloppe extérieure, dure, d'hydroaluminate de chaux, qui se présente également sous forme de concrétions. Le cœur reste formé d'hydrate d'alumine non altéré.

L'oxyde de fer se comporte d'une manière différente. Dans le cas du peroxyde calciné, on n'observe aucune action sur l'hydrate de chaux.

L'hydrate ferrique pulvérisé se combine avec l'hydrate de chaux avec prise à peine sensible, pour donner une substance définie, cristallisée, presque blanche, dans laquelle cependant la chaux n'est combinée que d'une façon très instable, de sorte que la masse est facilement décomposée par l'eau.

L'action sur la lumière polarisée de l'hydrosilicate de chaux obtenu au moyen d'une solution de chaux saturée montre que ce corps n'est pas cristallin, mais bien amorphe.

Au contraire, l'hydroaluminate et l'hydroferrate de chaux, examinés à la lumière polarisée dans les mêmes conditions, se comportent comme des corps cristallins. La formation d'un sel double formé d'aluminate et de sulfate de chaux laisse supposer que l'hydroaluminate de chaux pourrait, dans certaines conditions, cristalliser comme le gypse. Et, pour ma part, j'ai réussi à préparer l'aluminate par cristallisation du gypse. On peut donc admettre qu'il existe une combinaison définie d'alumine et de chaux, isomorphe du gypse.

La combinaison d'acide hydrosilicique et de chaux est, par contre, absolument amorphe. C'est une substance colloïdale qui, lorsqu'elle n'est pas trop riche en chaux, résiste d'une façon remarquable à l'action de l'eau.

Les combinaisons d'alumine et d'oxyde de fer avec l'hydrate de chaux sont des corps cristallins qui se ramollissent beaucoup trop facilement dans l'eau pour qu'on puisse les considérer comme des ciments hydrauliques. Bien que l'aluminate de chaux durcisse fortement au contact de l'eau, il ne se comporte pas mieux, au point de vue mécanique, que le sulfate de chaux, et il se ramollit à peu près autant que ce dernier corps. Ici encore, nous voyons donc que l'alumine se comporte, vis-à-vis de la chaux, comme l'acide sulfurique.

En somme, la silice est donc non seulement le constituant le plus essentiel des ciments hydrauliques, mais encore le seul facteur hydraulique. En d'autres termes, elle constitue la seule substance capable de donner avec la chaux un mortier hydraulique.

Pendant longtemps, on a admis que les pouzzolanes précipitaient la chaux de l'eau de chaux, et l'on avait même proposé une méthode d'essai des pouzzolanes basée sur cette propriété. Ce procédé a dû être abandonné, l'absorption de chaux ne correspondant pas toujours à la théorie, ou du moins n'y correspondant que d'une façon incomplète. S'il est vrai que la silice hydraulique est capable d'absorber à l'eau de chaux une grande partie de sa chaux, on peut cependant traiter certaines pouzzolanes par l'eau de chaux pendant plusieurs jours sans qu'il y ait trace d'absorption. Dans le cas des pouzzolanes, il faut, pour qu'il y ait absorption, que l'eau de chaux soit constamment maintenue à l'état de saturation. D'autre part, il existe un autre phénomène, très significatif au point de vue de la prise, et dont l'explication exacte est encore à trouver. Je veux parler de l'expansion et du boursoufflement qu'éprouve la silice hydraulique (et en particulier la pouzzolane) lorsqu'on la soumet à l'action de l'eau de chaux.

L'eau de chaux constitue déjà un moyen d'hydratation pour la silice hydraulique, l'alumine et l'oxyde de fer. Dans le cas de la silice, cette hydratation est considérable, et, dans certains cas, la silice ou la pouzzolane augmente jusqu'à dix fois de volume par ce traitement.

J'ai fait quelques essais en faisant agir de la silice (calcinée au chalumeau) sur de l'eau de chaux, et j'ai obtenu, suivant les conditions de l'expérience, divers produits dont je vais donner la composition :

1. Le produit obtenu a été pressé jusqu'à ce qu'il ait atteint la cohérence de l'amidon sec. Sa composition était :

$$\left.\begin{array}{r} \text{Silice} = 25{,}62\ \%\ .\ .\ .\ . \\ \text{Chaux} = 14{,}25\ \text{—}\ .\ .\ .\ . \\ \text{Eau} = 60{,}13\ \text{—}\ .\ .\ .\ . \end{array}\right\} = 5\ SiO^2,\ 3\ CaO + 40\ H^2O.$$

2. Le corps précédent a été trituré, agité et lavé à l'alcool absolu, puis placé à 20° C. dans l'air humide contenant 60 °/₀ d'eau, jusqu'à poids constant. Sa nouvelle composition était :

Silice = 48,597 °/₀ . . .
Chaux = 27,030 — . . . . } = 5 SiO^2, 3 CaO + 8 H^2O.
Eau = 24,373 — . . . .

3. Enfin, le produit a été séché pendant 5 jours sur l'acide sulfurique concentré. Sa composition définitive était alors :

Silice = 54,54 °/₀. . . .
Chaux = 30.33 — . . . . } = 5 SiO^2, 3 CaO + 5 H^2O.
Eau = 15,13 — . . . .

Il est donc prouvé que, sous l'influence de l'eau de chaux, la silice s'hydrate à un haut degré. Car, en supposant même qu'à l'état sec le composé contienne encore de l'hydrate de chaux à 8 molécules d'eau, il reste encore 3 molécules d'eau pour la silice. Déshydraté par l'alcool et séché à l'air, le produit contient de la chaux monohydratée et de la silice monohydratée. Déshydraté sur l'acide sulfurique, il contient encore du monohydrate de chaux et de la silice contenant approximativement une demi-molécule d'eau. C'est précisément de cette manière que se comporte l'acide hydrosilicique lui-même lorsqu'on le sèche sur l'acide sulfurique.

Les mêmes expériences ont été répétées au moyen d'eau de chaux et d'alumine préalablement calcinée au rouge. Voici les résultats :

1. Amené, par compression, au même état de cohérence que l'amidon sec, le produit contenait :

Alumine = 25,192 °/₀. . . .
Chaux = 19,663 — . . . . } = 5 Al^2O^3 + 7 CaO + 58 H^2O.
Eau = 53,238 — . . . .

2. Séché pendant 5 jours sur l'acide sulfurique concentré, il contenait :

Alumine = 38,344 °/₀. . . . .
Chaux = 29.930 — . . . . . } = 5 Al^2O^3 + 7 CaO + 23 1/2 H^2O.
Eau = 31,726 — . . . . .

Il est donc également prouvé que l'alumine déshydratée par calcination est transformée en un polyhydrate sous l'influence de l'eau de chaux.

L'oxyde de fer se comporte d'une façon analogue ; mais il gonfle moins que l'alumine au contact de l'eau de chaux ; et l'alumine elle-même, sous ce rapport, jouit de propriétés moins énergiques que la silice. Et ceci se conçoit aisément, puisque la silice seule gonfle comme un colloïde, tandis que l'alumine et l'oxyde de fer, en s'unissant à la chaux, donnent des composés cristallins.

Le lait de chaux renferme différents hydrates compris entre le monohydrate et l'hydrate à 8 molécules d'eau. Je rappelle que l'hydrate de chaux à 5 molécules d'eau, en particulier, a été identifié d'une façon certaine par divers auteurs et par moi-même. L'hydrate de chaux gélatineux que l'on observe si souvent dans les briquettes ou les galettes de ciment qui servent aux essais est un polyhydrate.

Dès lors, le processus qui représente l'action du lait de chaux sur la pouzzolane est le suivant : La silice, l'alumine et l'oxyde de fer absorbent l'eau de la solution ou du mélange ; d'où la coagulation, ou, pour employer le terme consacré, la « prise ». Mais, selon toute probabilité, la silice absorbe son eau des hydrates supérieurs de chaux, et, en gonflant, elle pénètre dans la chaux plastique qui l'enveloppe. En absorbant cette eau, elle précipite du monohydrate de chaux, et c'est précisément ce qui explique pourquoi la silice gélatineuse durcit d'autant mieux que la proportion de monohydrate de chaux précipité est plus grande.

Tel est le véritable processus du durcissement. A cet égard, la silice s'unit à l'hydrate de chaux dans les mêmes conditions qui président à l'union des matières colorantes avec les fibres animales ou végétales.

Au surplus, il est prouvé que la silice et l'alumine présentent une grande affinité pour les matières colorantes, affinité qui s'explique par l'attraction superficielle ou la tension capillaire. Ce ne sont pas, dans ce cas, des composés définis qui prennent naissance, mais simplement des mélanges en proportions variables. La silice, toutefois, ne peut absorber l'hydrate de chaux au-delà d'une certaine limite ; l'excès reste à l'état libre et cristallise. C'est cette circonstance particulière qui a pu faire supposer que la prise était due à une cristallisation d'hydrosilicate de chaux.

L'alumine et l'oxyde de fer se comportent de même, mais à un degré moindre. Si donc on mélange des pouzzolanes avec un lait de chaux épais, composé de monohydrate et de polyhydrates de chaux, nous pouvons admettre que nous avons affaire à une masse plastique formée de poudre de pouzzolane sèche, d'hydrate de chaux et d'eau libre (si l'on en a employé un excès). Dans le cas actuel, on doit écarter l'hypothèse d'une absorption d'eau par la chaux, puisque celle-ci, après avoir été complètement éteinte, ne peut plus continuer à s'hydrater. Par conséquent, l'absorption d'eau qui provoque la coagulation et la prise du mortier est uniquement attribuable à la pouzzolane.

Il est essentiel que, par suite de leur expansion, les facteurs hydrauliques — et surtout la silice — pénètrent dans tous les interstices primitivement occupés par l'eau d'hydratation. L'absorption d'eau provoque déjà un certain degré de cohésion, surtout si les facteurs hydrauliques absorbent cette eau des polyhydrates de chaux. Le durcissement commence donc par l'expansion des facteurs hydrauliques; mais il resterait insuffisant sans la séparation d'un corps solide, surtout si les substances susceptibles de se dilater deviennent de plus en plus plastiques à mesure qu'elles absorbent de l'eau. Le monohydrate de calcium, qui se sépare par suite de la déshydratation des polyhydrates, assure la solidification de toute la masse. Les interstices se remplissent peu à peu à mesure que le gonflement (*locomotion moléculaire*) progresse, et le mortier arrive à l'étanchéité parfaite, pourvu que la proportion de cimen

soit suffisante. L'expansion se prolonge tant que la solution de chaux agit sur les facteurs hydrauliques, et tant qu'il reste des espaces libres où elle peut pénétrer.

Dans ce processus de la solidification, l'acide hydrosilicique ne peut exercer une pression bien considérable, puisqu'il est plastique et ne pénètre que dans les espaces antérieurement occupés par de l'eau à l'état de mélange mécanique ou de combinaison chimique. Il est même probable que l'acide hydrosilicique colloïdal abandonne une partie de son eau sous l'effort de la pression exercée. Il en est tout autrement de la chaux, lorsqu'elle se sépare à l'état de monohydrate, corps stable. L'accroissement de volume des molécules de chaux détermine, dans ces conditions, des pressions considérables.

L'expression « accroissement de volume » demande à être expliquée. En fait, le monohydrate de chaux formé occupe moins d'espace que ses constituants élémentaires, mais ce monohydrate « rigide » ne peut s'adapter exactement aux interstices où il prend naissance. Il se forme avec la structure cristalline définie qui lui est propre, et ses éléments cristallins se fixent dans des directions définies.

En somme, de même que les peaux animales préparées acquièrent de la rigidité en fixant les matières tannantes par simple contact, de même la silice hydraulique précipite au sein de sa masse le monohydrate de chaux qui en provoque la cohésion.

Tout ce que je viens de dire s'applique aux ciments de pouzzolane. Ces ciments seront toujours à prise lente, puisque, dans leur cas, il n'y a pas absorption rapide d'eau par l'aluminate de chaux.

Dans le cas des ciments hydrauliques cuits, des chaux hydrauliques, des ciments Romains et des ciments Portland, le processus de la prise est un peu plus compliqué. (Sauf quelques exceptions, les ciments de scorie se rattachent aux ciments de pouzzolanes).

Lorsqu'on mélange ces ciments avec de l'eau, l'aluminate de chaux fait prise immédiatement (pourvu, bien entendu, que celui-ci n'ait pas été rendu inactif par suite d'une absorption d'eau ou d'une addition de gypse pendant le broyage). Puis, sous l'influence de l'eau de chaux, tous les phénomènes indiqués précédemment se succèdent pour aboutir aux mêmes résultats.

Tous les ciments calcaires cuits doivent être considérés comme des silicates d'alumine dissociés et décomposés par la chaux, pourvu qu'ils ne soient pas formés uniquement de silice et de chaux hydrauliques. Pour ces ciments, la rapidité de la prise est le fait de l'aluminate de chaux qui, à l'état très divisé, absorbe immédiatement l'eau avec un dégagement de chaleur considérable. La prise lente est au contraire le fait d'une absorption d'eau par la chaux condensée, puis par les facteurs hydrauliques. Mais, dans un cas comme dans l'autre, le processus est le même, et se résume en une action de l'eau de chaux sur les facteurs hydrauliques, suivie d'une action de ces facteurs hydrauliques sur les hydrates de chaux. La silice ne peut se combiner à plus de 1,5 équivalent de chaux, l'oxyde de fer à plus de 2, et l'alumine à plus de 3. Au-dessus de ces proportions, toute la chaux est à l'état libre, et englobée plus ou moins parfaitement par l'acide hydrosilicique. Elle cristallise, en majeure partie, à l'état de monohydrate.

En définitive, la *prise* est uniquement un phénomène d'absorption d'eau. Quant au *durcissement*, il résulte : 1° de l'union de l'hydrate de chaux avec la silice, provoquée par attraction superficielle ; 2° de la cristallisation des composés que forme la chaux avec l'alumine et l'oxyde de fer respectivement.

Sur les additions de scories de haut-fourneau aux ciments hydrauliques.

Par **M. A. D. Ebbers.**

(*The Engineering and Mining Journal*, LXIII, p. 661).

Lorsqu'une briquette de ciment est maintenue sous l'eau pendant quelques mois, elle perd une proportion de chaux qui peut varier de 5 à 10 %. Cet excédent représente de la chaux non combinée, la composition du ciment étant extra-basique. Il s'ensuit que presque tous les ciments hydrauliques peuvent être bonifiés par adjonction de substances capables de fournir de la silice gélatineuse. Les roches volcaniques, telles que le trass, le santorin et la pouzzolane, possèdent cette propriété à un degré remarquable ; mais leur emploi se trouve assez limité par suite de leur prix relativement élevé. Un produit beaucoup moins cher, et qui peut rendre jusqu'à un certain point les mêmes services, est la scorie de haut-fourneau, dont la composition est celle d'un mono ou d'un sesqui-silicate riche en alumine et en chaux. On l'emploie à l'état finement pulvérisé. La chaux soluble que renferme le ciment n'agit que superficiellement sur ces produits additionnels, mais elle en absorbe un peu de silice gélatineuse, et les composés qui en résultent (hydrosilicates très divisés) augmentent singulièrement l'adhérence du mortier.

Malheureusement, ces scories de haut-fourneau renferment 1 à 3 % de sulfure de calcium facilement décomposable par l'eau contenant de l'acide carbonique en dissolution. Il est à noter, d'autre part, que ce sulfure de calcium se trouve dans la scorie à l'état de véritable combinaison intermoléculaire, c'est-à-dire qu'il est uniformément distribué dans toute la masse, et que les moindres particules en contiennent. Sous l'action de l'eau, ce sulfure de calcium se transforme en sulfhydrate qui, étant soluble, se mélange à la silice gélatineuse et à la chaux dissoute, en sorte que celle-ci se transforme à nouveau en sulfure. Dans ces conditions, les particules d'hydrosilicate, qui devraient servir de liants, se trouvent souillées de composés sulfureux instables ; elles se désagrègent donc au bout d'un temps plus ou moins long et compromettent ainsi la solidité de l'ouvrage.

Pour bien étudier cette question des ciments de scories, il ne faut pas perdre de vue les deux points suivants :

1° Une scorie sulfureuse cimente bien au début ; mais son action devient nuisible au bout d'un certain temps.

2° Une scorie non sulfureuse est en même temps trop acide pour que son action chimique soit supérieure à celle du sable ordinaire.

En pratique, il n'y a pas de milieu entre ces deux extrêmes, car les scories mono-silicatées provenant des hauts-fourneaux à charbon de bois contiennent, à l'état brut, assez de sulfure de calcium pour que leur utilisation soit impossible.

Pour débarrasser les scories de cet élément nuisible, on a proposé diverses méthodes ayant pour but de désulfurer la scorie à l'état fondu, mais aucune d'elles n'a reçu un semblant d'application, par le seul fait de la répugnance qu'éprouvent tous les maîtres de forges à faire abandon de leur routine légendaire. Il est cependant probable que le procédé plus récent de « nitrosylation » (brevet américain 579820 du 30 mars 1897) trouvera plus de faveur auprès des fabricants de ciment.

Dans ce procédé, on commence par broyer finement la scorie, puis on l'humecte avec de l'acide nitrique dilué. Lorsque l'acide est neutralisé, on ajoute une plus grande quantité d'eau, et l'on sèche la masse après l'avoir lessivée. Le traitement complet exige environ une demi-livre (227 grammes) d'acide nitrique à 60 % et 30 livres d'eau pour 100 livres de scorie pulvérisée.

Le premier objet de ce traitement est de décomposer le sulfure de calcium présent à la surface des particules de scories. La proportion de sulfure de calcium ainsi éliminée est relativement assez faible. Lorsqu'on emploie les quantités d'acide que j'ai indiquées plus haut, la teneur en sulfure de calcium tombe, en moyenne, de 2 % à 0,1 %. Cette désulfuration superficielle est néanmoins très efficace, en ce sens que les pores ainsi produits par l'élimination du sulfure sont ensuite occupés par des hydrosilicates lorsque les réactions chimiques commencent. Dans ces conditions, toute action nuisible qu'aurait pu produire ultérieurement le sulfure de calcium se trouve évitée.

Le second but du traitement, et non le moins important, est d'utiliser la vapeur nitreuse qui se dégage par l'action de l'acide nitrique sur la scorie. Les scories, dont la composition varie du mono au sesquisilicate, contiennent 1 à 2 % de silicate de protoxyde de fer. On sait que les solutions de fer au minimum absorbent très facilement les vapeurs nitreuses. Il en est de même du silicate de protoxyde de fer, et il est à présumer que cette absorption rend la silice plus apte à se souder à l'oxyde de fer. En tout cas, elle la rend gélatineuse et facilite ainsi son action sur la chaux dissoute.

Les expériences que j'ai faites sur la scorie nitrosylée m'ont amené aux conclusions suivantes :

1° Seuls, les ciments Portland de bonne qualité, pourvu qu'ils soient broyés très finement et cuits à haute température, peuvent être bonifiés par addition de petites quantités de scories de haut-fourneau, la proportion de celle-ci n'excédant pas 10 %.

2° Les ciments Portland de qualité inférieure peuvent être mélangés avec leur propre poids de scorie nitrosylée, et ils donnent, à cet état, d'aussi bons résultats que le ciment pur.

Voici d'ailleurs quelques résultats obtenus avec ces deux types de ciments :

A. Ciment portland de bonne qualité

Numéros	Composition du mélange	Eau ajoutée %	Au bout de :	Résistance à la traction (en livres par pouce carré)
1	Ciment pur	25	18 jours	5[illegible]3
2	—	25	17 —	526
3	Ciment : 80 %, scorie : 20 %	25	16 —	426
4	— 60 %, — 40 %	22,5	18 —	305

Les résultats sont exprimés en livres (1 livre = 453 grammes) par pouce carré (1 pouce carré = 6,25 centimètres carrés).

B. Ciment portland de qualité inférieure

Numéros	Composition du mélange	Eau ajoutée %	Au bout de :	Résistance à la traction (en livres par pouce carré)
1	Ciment pur	23	19 jours	310
2	Ciment : 60 %, scorie : 40 %	17	19 —	335
3	— 40 %, — 60 %	16	19 —	310

Les briquettes préparées avec du ciment, de la scorie nitrosylée et du sable, donnent relativement d'assez mauvais résultats au point de vue de la résistance à la traction, à moins que l'addition de sable n'ait été faite après mélange préalable du ciment et de la scorie à l'état humide. Il est en effet difficile de mélanger aussi bien trois substances que deux.

La pouzzolane et son emploi pratique, par M. Josef Zervas (*The School of Mines Quartely*, 1897, p. 226).

Autrefois, la pouzzolane était principalement exploitée aux environs de Naples, et, en particulier, à Puzzuoli. Actuellement on exploite, sous des noms différents, certains produits analogues à la pouzzolane. Tels sont : le tuf et le trass du Rhin, la pouzzolane et le tétin des Açores, la tosca de Ténériffe, la terre de Santorin qu'on rencontre dans l'archipel grec, etc. D'autres variétés de pouzzolanes sont exploitées également à Schemnitz (Hongrie) et en Auvergne.

La pouzzolane est d'origine volcanique. A l'état naturel, elle se présente sous la forme d'un dépôt de cendres agglomérées, parfois mélangées de pierre ponce.

La pouzzolane italienne est généralement exploitée en carrières ouvertes de faible profondeur. Les gisements de Trentaremi fournissent une pouzzolane d'un brun jaunâtre que l'on exploite, au contraire, à de grandes profondeurs (180 mètres). La production moyenne en 1885 était de 100 tonnes par jour.

Le gisement de Santa Maria della Bruna, près de Torre Anunciata, sur le versant du Vésuve, est estimé à 2 millions de tonnes et peut fournir de 150 à 300 tonnes de pouzzolane par jour.

Le « trass » ou « teras » que l'on rencontre dans la vallée du Rhin entre Mayence et Cologne ainsi que dans certains districts de Hollande est également d'origine volcanique. Les analyses du tableau ci-dessous montrent, d'ailleurs, la grande analogie de composition qui existe entre ces produits et la pouzzolane proprement dite.

	Playdt (tuf)	Kruft (tuf)	Brohl (tuf)	Brohl (trass)	Weibern (tuf)	Sept-Montagnes (tuf)
Silice	53,58	55,28	57,00	61.10	67.60	59.40
Alumine	19,11	17,34	16,00	12,70	11 30	22,70
Oxyde de fer . .	9 24	3,90	5,00	10.20	5,20	2,50
Chaux.	3,21	3.17	2,60	8,10	8,20	3.10
Magnésie	0.30	0,87	1,00	1.90	2,80	0.80
Potasse	4,84	4,70	7,00	2,10	0.60	3 50
Soude	1,87	3 80	1.00	2,10	0,50	2,80
Eau.	7.50	10 63	9,60	1,40	3,10	4.80
Perte	0,35	0,31	0,80	0,40	0,70	0,40

<table>
<tr><th></th><th>Açores Saint-Miguel</th><th>Açores Terceira</th><th>Açores Teinn</th><th>Italie Naples</th><th>Italie Civita Vecchia</th><th>Santorin</th></tr>
<tr><td>Silice . . . . .</td><td>54.70</td><td>57,73</td><td>60.90</td><td>60 91</td><td>44,50</td><td>66 37</td></tr>
<tr><td>Alumine . . . .</td><td>20.50</td><td>13.81</td><td>11 14</td><td>21,28</td><td>15,00</td><td>13,72</td></tr>
<tr><td>Oxyde de fer. . .</td><td>6,30</td><td>12,02</td><td>12.78</td><td>4,76</td><td>12,00</td><td>4.31</td></tr>
<tr><td>Chaux . . . . .</td><td>2 20</td><td>3,74</td><td>2.57</td><td>1 90</td><td>8,80</td><td>2,98</td></tr>
<tr><td>Magnésie . . . .</td><td>1,70</td><td>1,73</td><td>1,45</td><td>0,00</td><td>4,70</td><td>1,29</td></tr>
<tr><td>Potasse . . . .</td><td rowspan="2">2,20</td><td>3,21</td><td>2,64</td><td>4,37</td><td>1,40</td><td>2,83</td></tr>
<tr><td>Soude . . . . .</td><td>2,76</td><td>2,74</td><td>6,23</td><td>4,10</td><td>4,22</td></tr>
<tr><td>Eau. . . . . .</td><td rowspan="2">12,40</td><td>4,67</td><td rowspan="2">5,78</td><td rowspan="2">0.55</td><td>9,20</td><td>4.06</td></tr>
<tr><td>Perte . . . . .</td><td>0,33</td><td>0.30</td><td>0.22</td></tr>
</table>

La proportion de chaux à employer pour les mortiers de trass et de pouzzolane varie suivant la nature de l'ouvrage à construire et la composition des matières premières. On obtient, en général, de bons résultats en employant 1 partie (en volume) de pouzzolane, 1 partie de chaux en poudre et 1 partie de sable. Pour les grands travaux du port de Kiel, on a employé le mélange suivant :

3 parties (en volume) de trass.
2 — — de chaux grasse éteinte.
7 — — de sable.

En Hollande, où l'usage du trass s'est généralisé, on emploie, pour les travaux hydrauliques, les mélanges suivants :

	Trass	Chaux éteinte	Sable	Cailloux
Mortier première qualité	1 volume	1 volume	—	—
— seconde —	2 —	4 —	1 volume	—
— troisième —	2 —	6 —	3 1/2 —	—
Béton	1 —	1 —	—	1,75 — 2 volumes

La chaux doit être éteinte avec 40 % d'eau (en volume) deux ou trois jours avant d'être mélangée à la pouzzolane.

Etat actuel de l'industrie du ciment Portland, par M. Carl Schooch (*Chemische Industrie*, 1897, XV et XVI).

Cet article contient la description et les plans des appareils modernes employés dans la fabrication des ciments Portland par voie sèche et par voie humide (broyeurs, fours de cuisson, etc.). L'auteur se

borne à des généralités sur la composition et la qualité des ciments et résume quelques travaux qui ont été ou seront publiés *in extenso* dans ce recueil.

La falsification du ciment Portland, par MM. Harry Stanger et Bertram Blount (*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1897, p. 853).

Depuis quelques années, on constate deux tendances bien distinctes dans l'industrie du ciment Portland. On voit, d'une part, certains fabricants s'efforcer d'étudier les principes de leur industrie d'une façon plus rationnelle et scientifique qu'autrefois, dans le but de livrer à la consommation des produits de meilleure qualité. Et l'on voit, d'autre part, un petit nombre de fabricants s'efforcer de mélanger à leurs produits des matières étrangères de nature très diverse, mais dont le but unique est d'abaisser le prix d'une marchandise qu'ils vendent toujours sous le nom de *ciment Portland.*

Au mois de novembre 1894, MM. Stanger et Blount ont été chargés par la Chambre de commerce de la ville de Londres, d'étudier l'action des substances étrangères ajoutées au ciment Portland, et, en particulier, celle du « kentish ragstone » (calcaire naturel du comté de Kent mélangé de matières siliceuses). Les fabricants de ciments de la Tamise et de la Medway font en effet, un usage constant de ce calcaire qui, d'après eux, augmenterait singulièrement la qualité de leurs produits.

Le travail de MM. Stanger et Blount, résultat de plus d'une année de recherches, présente un intérêt considérable au point de vue commercial. En voici les conclusions :

« Tout produit ajouté au ciment Portland après le défournage du produit cuit est un adultérant. Il y a exception pour le gypse, dont l'addition présente certains avantages pour la prise, mais dont la proportion ne doit pas excéder 2 $^0/_0$. Deux produits surtout, le *ragstone* (calcaire siliceux naturel) et la scorie de haut-fourneau, doivent être absolument prohibés. »

Il est à remarquer que les avis diffèrent absolument en ce qui concerne le rôle plus ou moins avantageux des additions de calcaire ou de matières siliceuses aux ciments commerciaux, et, à cet égard, la question ne semble pas sur le point d'être réglée, le camp des consommateurs et celui des fabricants ayant l'un et l'autre des porte-paroles fort autorisés. Mais, dans le cas actuel, il s'agissait de définir, au point de vue des transactions commerciales, ce que doit être un *ciment Portland*, vendu comme tel. Or, voici le texte de l'arrêté pris par la Chambre de commerce de Londres à la suite du rapport présenté par MM. Stanger et Blount :

« Le *ciment Portland* est défini : un composé de deux ou plus de deux produits *convenables*, mélangés intimement en proportions *convenables*, puis calcinés et broyés. Ce mélange ne doit être additionné, pendant ou après la calcination, d'aucun autre produit, si ce n'est de gypse en proportion n'excédant pas 2 $^0/_0$, et cela dans le but de ralentir la prise. »

En conséquence, les fabricants de ciment de Grande-Bretagne et d'Irlande, sont invités à désigner d'un autre nom que celui de *ciment Portland* tout produit ne répondant pas aux conditions ci-dessus.

Cette fois, en Angleterre du moins, c'est le camp des consommateurs qui triomphe. Mais que penser de cette définition étrange du ciment Portland : un composé de deux ou plus de deux produits *convenables*, mélangés en proportions *convenables*....... ? Et n'y a-t-il pas là une nouvelle porte ouverte à la fraude et à la contestation ?

La pureté des ciments Portland (*Engineering*, 1898, p. 256).

Cette note est la reproduction de la circulaire adressée par la Chambre de commerce de Londres aux fabricants de ciments, et que nous avons résumée ci-dessus. Nous en extrayons le passage suivant, relatif aux additions de scories, et qui présente un intérêt d'actualité :

« Le plus nuisible de tous les adultérants est, sans contredit, la scorie de haut-fourneau. A notre connaissance, cette addition de scorie n'est pas pratiquée dans les fabriques de la Tamise et de la Medway. Elle l'est, par contre, et d'une façon abusive, dans certains autres districts, pour la préparation d'un produit véritablement sophistiqué qu'on livre frauduleusement sous l'étiquette de *ciment Portland.*

« Nous n'entendons pas incriminer ici les produits obtenus en mélangeant à la chaux éteinte des scories granulées, et que l'on vend sous le nom de *ciments de scorie.* Cette fabrication est parfaitement légitime, et le produit qu'elle donne a trouvé des applications. Il vaut ce qu'il vaut ; mais on ne saurait tolérer en aucune manière qu'il fût vendu sous le nom de ciment Portland. »

Actuellement, quelques industriels essayent de prouver que le ciment de scorie, ou du moins le ciment Portland additionné de scorie, est égal en qualité, sinon supérieur, au ciment Portland pur. Lorsque la preuve sera faite — si elle l'est — les fabricants n'en seront pas moins tenus de livrer leur produit sous le nom de « ciment de scorie ». Et, malgré toutes ses qualités, il est peu probable que le consommateur consente jamais à le payer aussi cher que le « ciment Portland ».

La manipulation du ciment Portland (*American Society of Civil Engineers. — Engineering*, 1898, p. 255).

La Société américaine des ingénieurs civils élabore actuellement un programme d'essai des matériaux de construction en général, et des ciments en particulier. Elle a ouvert, dans ce but, une vaste enquête à laquelle sont conviés tous les industriels intéressés à la fabrication ou à l'emploi du ciment, et vient de leur adresser une note circulaire ne comprenant pas moins de 72 questions à résoudre. Ces 72 demandes sont réparties en douze sections dont voici les titres :

1. Echantillonnage du ciment. — 2. Analyse chimique. — 3. Examen microscopique. — 4. Détermination du degré de finesse. — 5. Densité vraie. — 6. Sable-type à employer pour les mortiers d'essai. — 7. Temps de prise. — 8. Homogénéité. — 9. Résistance à la traction. — 10. Résistance à la compression. — 11. Résistance à la flexion. — 12. Propriétés et caractéristiques diverses.

Cette enquête, dont les résultats seront soumis à une commission spéciale, se traduira par l'adoption d'un programme officiel d'essai des ciments.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 avril. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Aimé Girard, membre de la Section d'Économie rurale, décédé le 12 avril.

— Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière. Travail préliminaire qui détermine la réaction. Note de M. Berthelot.

A la température ordinaire la lumière diffuse ne donne lieu à aucun effet appréciable, même au bout d'une année, sur un mélange dilué. Par contre, la lumière solaire produit une réaction rapide et même immédiate. Il y a donc là un effet spécial, un travail préliminaire dû à l'intervention d'une radiation lumineuse suffisamment intense. Cette action est comparable à celle de la chaleur qui détermine la réaction vers la température de 200°, et probablement moins. On peut assimiler l'effet de ces différentes énergies dans la réaction à celui d'un agent mécanique, employé pour déterminer par traction la rupture d'un solide ; il faut que la tension dépasse la limite d'élasticité pour produire une déformation persistante du système. Cependant, il est à noter, que dans aucun cas, la réaction n'est complète. (M. G. Lemoine a déjà remarqué cette action spéciale de la lumière sur la réduction du perchlorure de fer par l'acide tartrique. Il a constaté ce fait que la lumière amorçait la réaction qui, une fois commencée, pouvait se continuer même dans l'obscurité).

— Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse. Note de M. Berthelot.

Il résulte de ce travail que, pour ne donner naissance qu'à des quantités négligeables d'oxyde de carbone, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse doit être effectuée en présence d'un excès notable de potasse et avec une dose de pyrogallate capable d'absorber, pour être saturée, quatre à cinq fois autant d'oxygène que le mélange mis en expérience en renferme. On réalise ces conditions avec une solution très concentrée capable d'absorber, par exemple, quatre-vingt dix fois son volume d'oxygène, employé sous un volume supérieur au vingtième du volume du gaz analysé. Après l'avoir introduite dans les tubes destinés à l'analyse, on y ajoute soit de la potasse en solution aqueuse saturée ; soit, et mieux, de petites pastilles de potasse solide, en proportion convenable, lesquelles se dissolvent rapidement dans la liqueur et déterminent, en quelques minutes, l'absorption complète de l'oxygène.

Enfin, une autre conclusion à tirer des faits de l'expérience, c'est que la réaction est la même pour des dilutions extrêmement différentes et qu'elle donne lieu à une même absorption d'oxygène, soit à 50°, soit à 62°, c'est-à-dire qu'elle demeure la même entre des limites de température très étendues. Elle est également la même depuis un équivalent de potasse jusqu'à trois équivalents et plus, tandis qu'au-dessous d'un équivalent, elle est proportionnelle au poids de la potasse. Enfin, quand elle atteint sa limite, elle produit une fixation de 3 atomes d'oxygène ; ce qui répond à la formule $C^6H^5KO^6$.

— La viande et l'amidon comparés au sucre au point de vue de la valeur nutritive, chez le sujet qui travaille. Note de M. Chauveau.

La valeur nutritive des rations complémentaires d'amidon et de viande se présente comme très peu inférieure à celle de la ration complémentaire de sucre, par conséquent à peu près conforme aux prévisions fondées : 1° sur la nécessité de la destination glycogénétique des principes immédiats ingérés par l'animal comme aliments de force ; 2° sur l'intervention des influences capables de favoriser l'incorporation directe des albuminoïdes de la ration.

— Addition à une précédente communication, concernant la théorie des formes quadratiques. Note de M. de Jonquières.

— Les années du grand flot de mars. Mémoire de M. Thiébaut.

— M. Schott adresse un Mémoire écrit en allemand sur la direction des aérostats.

— Observations de la Comète Perrine, faites à l'Observatoire d'Alger (équatorial coudé de $0^m,318$), par MM. Rambaud et Sy.

— Expressions des dérivés des fonctions thêta de deux arguments au moyen des carrés des fonctions thêta. Note de M. Jahnke.

— Sur les systèmes d'équations différentielles auxquelles satisfont les fonctions quadruplement périodiques de seconde espèce. Note de M. Krause.

— Sur les équations de la théorie de l'élasticité. Note de MM. E. et F. Cosserat.

— Sur le passage des ondes électriques d'un conducteur à un autre. Note de M. Gutton.

— Sur les propriétés thermiques des fluides saturés. Note de M. Mathias.

— Sur un nouvel appareil destiné à l'élévation des liquides. Note de M. Trouvé.

— Sur l'aimantation plane de la pyrrhotine. Note de M. P. Weiss.

La pyrrhotine possède une direction pour laquelle l'aimantation est impossible et, par une généralisation immédiate, on est conduit à supposer que la matière ne peut s'aimanter que dans le plan perpendiculaire à cette direction que l'auteur appelle pour abréger : *Plan magnétique.*

— Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. Note de Mme Curie.

Tous les composés de l'uranium produisent des rayons qui déterminent la conductibilité de l'air ; les composés de thorium sont aussi très actifs. Le cérium, le niobium et le tantale semblent être légèrement actifs. Le phosphore blanc est très actif On a obtenu de bonnes impressions photographiques avec l'uramine, l'oxyde uraneux, la pechblende, la chalcolite, l'oxyde de thorium. Ces corps agissaient à distance soit à travers l'air, soit à travers le verre, soit à travers l'aluminium. Les propriétés des

rayons émis par l'uranium et le thorium sont très analogues à celles des rayons secondaires de Röntgen étudiés récemment par M. Sagnac.

— Sur un moyen d'augmenter l'intensité et la rapidité d'action des rayons X. Note de M. Garrigou.

— Sur les combinaisons de la pyridine et de la triméthylamine avec les acides formique et acétique. Note de M. G. André.

L'auteur a déjà décrit (Comptes Rendus, t. XXV, p. 1187) des combinaisons que les acides formique, acétique, propiionique, contractaient avec la pyridine. Ces combinaisons ont un caractère instable. Les chaleurs de formation de ces dérivés ont été calculées et ont fourni + 15,25 pour la combinaison de l'acide formique avec la pyridine qui a pour formule $5CH^2O^2.2C^5H^5Az$. La combinaison acétique répond à la formule $3C^2H^4O^2.2C^5H^5Az$ et dégage — 3,9 cal La triméthylamine donne une combinaison formique répond à la formule $5CH^2O^2.2(CH^3)^3Az$. Avec l'acide acétique elle donne un dérivé qui est représenté par $4C^2H^4O^2(CH^3)^3Az$. Les combinaisons de triméthylamine semblent plus stables que les combinaisons correspondantes de la pyridine.

— Influence de mouvements de vague sur le développement des larves de grenouilles. Note de M. E. Yung.

M. Andeer adresse de nouvelles observations relatives au ramollissement des os par l'emploi de la phloroglucine.

Séance du 18 avril. — Expression des coefficients de la marée ou moyenne d'une somme de termes périodiques. Note de M Hatt.

— Sur la réduction des intégrales doubles de fonctions algébriques. Note de M. Picard.

— Sur quelques dérivés de la tétraméthyldiamidobenzophénone. Note de M. Grimaux.

Dérivé dinitré. — La cétone est dissoute dans 20 parties d'acide sulfurique ordinaire. On ajoute 2 mol. d'azotate de potassium, on mélange intimement et on laisse 24 heures en repos. On verse dans l'eau, on sature par du carbonate de sodium. Le précipité orangé formé est repris par 20 parties d'acétone et on ajoute un volume égal d'eau tiède. Il se sépare des cristaux orangés fondant à 165°-166° C. La nitration ayant eu lieu en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, il est probable que les groupes nitrés sont en position méta. Réduit par l'acide chlorhydrique et le chlorure stanneux le dérivé dinitré donne une base incristallisable fusible à 66°-69° C.

Le *dérivé dibromé* s'obtient en traitant la cétone dissoute dans 10 parties de chloroforme par 2 mol. de brome. Ce dérivé fond à 130-131°. Il est en lamelles brillantes. Les colorants obtenus en condensant ces produits avec la diméthylaniline et la phényl-α-naphtylamine sont plus ternes que ceux obtenus avec la base elle-même. Mais ils résistent mieux au savon. L'introduction du brome et du groupe AzO^2 ne parait donc pas avantageuse.

— Le sucre et la graisse au point de vue de leur valeur nutritive chez l'individu constamment tenu au repos. Cette valeur est la même que chez le sujet qui travaille. Note de M. A. Chauveau.

Conclusions : Lorsque le sucre et la graisse sont introduits dans la ration d'un sujet tenu au repos, ces deux aliments se comportent, au point de vue nutritif, comme chez le sujet qui travaille.

Leur valeur nutritive n'a aucun rapport avec leur valeur énergétique, c'est plutôt l'aptitude de ces deux substances à se transformer en glycogène qui règle leur valeur nutritive, aptitude supposée égale à 1 pour le sucre et à 1,52 pour la graisse.

Toutefois la proportion de 1,52 de sucre se montre presque toujours un peu supérieure à 1 de graisse dans les rations alimentaires de l'animal au repos.

Cette supériorité du sucre semble être plus évidente quand la ration est assez forte pour imprimer à l'animal un croît très sensible. Mais il serait prématuré de se prononcer dès maintenant sur ce sujet d'une manière ferme.

— M. Maurice Lévy fait hommage à l'Académie de la première partie de son « Etude sur les moyens mécaniques et électriques de traction des bateaux. »

— Commissions chargées de juger les concours de 1898.

Prix Wilde. — MM. Sarrau, Bertrand, Berthelot, Mascart, Michel Lévy.

Prix Vaillant. — MM. Fouqué, Marcel Bertrand, Michel Lévy, Hautefeuille de Lapparent.

Prix Desmazières. — MM. Van Tieghem, Bonnet, Chatin, Guignard, Bonnier.

Prix Montagne. — Les mêmes que pour le prix Desmazières.

Prix La Fons-Melicocq. — Les mêmes que pour le prix Desmazières.

Prix Thore. — MM. Van Tieghem, Bonnet, Blanchard, Perrier, Guignard.

Prix Savigny. — MM. Milne Edwards, de Lacaze, — Duthiers, Blanchard, Perrier, Grandidier.

Prix Montyon (Médecine et Chirurgie). — MM. Marey, Bouchard, Potain, Guyon, Chauveau, Brouardel, Lannelongue, d'Arsonval, Duclaux.

Prix Bréant. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, Potain, d'Arsonval, Lannelongue.

Prix Godard. — MM. Guyon, Bouchard, Potain, Lannelongue, d'Arsonval.

M. Jund adresse de Bucarest une note relative aux procédés à employer pour perfectionner la reproduction des photographies en couleur.

— Sur l'ellipsoïde de Jacobi. Note de M. Krüger.

— Sur le mouvement d'un corps grave de révolution suspendu par un point de son axe. Note de M. Jahnke.

— Sur les fonctions potentielles de la théorie de l'élasticité. Note de MM. E. et F. Cosserat.

— Sur le transport des variations lumineuses au moyen d'un fil conducteur de l'électricité. Note de M. Dussaud.

— Sur l'influence de la self-induction dans l'explosion des mélanges de grisou et d'air par l'étincelle électrique. Note de MM. Couriot et Meunier.

— Influence de la température sur les réactions chimiques. Note de M. Alb. Colson.

Les phosphates de cuivre sont plus vivement attaqués par l'acide sulfhydrique que les phosphates d'argent correspondants. Cela ne tient pas à ce que la décomposition des sels de cuivre dégage plus de chaleur que celle des sels d'argent. Quant à la décomposition du gaz sulfhydrique par le phosphate de zinc, on peut dire qu'elle est, dans l'unité de temps et à température constante, proportionnelle au carré de la pression.

— Sur les bromures d'argent ammoniacaux. Note de M. Jarry.

Les deux bromures d'argent ammoniacaux obtenus à l'état cristallisé par l'action du gaz ammoniac liquéfié sur le bromure d'argent, se dissocient dans l'eau ammoniacale comme dans le vide ; leur formation ou leur décomposition s'arrête quand l'eau est saturée sous une pression égale à leur tension de dissociation dans le vide.

— Sur les monoéthers phosphoriques. Note de M. Cavalier.

Lorsqu'on remplace un atome d'hydrogène de l'acide phosphorique soit par un radical saturé, soit par un radical non saturé, c'est l'acidité la plus faible qui disparaît : il reste deux fonctions acides de valeur inégale, dont les chaleurs de neutralisation sont indépendantes du radical substitué.

— Sur les sulfoantimonites alcalins. Note de M. Pouget.

Par l'action du sulfure d'antimoine sur les monosulfures de sodium et d'ammonium, on obtient des sulfoantimonites semblables à ceux de potassium. Ceux de sodium se transforment plus facilement que ceux de potassium en sulfoantimoniates par oxydation. Avec le sulfure d'ammonium on n'obtient un composé stable $Sb^4S^7M^2$ qu'avec des dissolutions étendues.

— Réaction générale des carbures éthéniques. Combinaisons mercuriques correspondantes. Note de M. Denigès.

Le butylène donne, avec l'azotate de mercure, une combinaison jaune orangé insoluble dans l'eau. Cette réaction paraît spéciale au butylène ; cependant, le sulfate mercurique en solution acide donne, avec les carbures éthéniques, des composés répondant à la formule générale :

$$(SO^4Hg.HgO)^2R'' = (SO^4 \langle {}^{Hg}_{Hg} \rangle O)^3R''.$$

Le réactif est préparé avec

Oxyde mercurique	500 grammes
Acide sulfurique	200 centimètres cubes
Eau distillée	1000 »

La réaction s'obtient à froid ou à chaud.

— Chaleurs de formation de quelques quinones à poids moléculaire élevé. Note de M. Valeur.

La connaissance des chaleurs de formation ne permet pas d'apporter un argument pour ou contre la constitution dicétonique des quinones. En effet, les dicétones dérivent des carbures saturés par fixation de O^2 et élimination de $2H^2O$; au contraire, la production des quinones en partant des carbures aromatiques se fait par fixation de O^2 et élimination de H^2O. Les seuls composés qui soient, à ce point de vue, comparables aux quinones, sont les acides. Or, la chaleur de formation des acides à partir des hydrocarbures ne varie pas sensiblement avec le poids moléculaire ; dans le cas des quinones, au contraire, cette valeur est plus élevée et s'accroît notablement avec le poids moléculaire.

— Chaleurs de neutralisation de l'acide éthylphosphorique. Note de M. Belugou.

L'éthérification de l'acide phosphorique par une molécule d'alcool éthylique se fait au dépens de la fonction alcool laissant persister les deux fonctions, acide fort et acide faible. La quantité de chaleur dégagée par la deuxième molécule d'alcali agissant sur les éthers acides est plus grande que celle produite par l'acide phoshorique dans les mêmes conditions ; il semble donc que les monoéthers-phosphates dipotassiques sont moins facilement dissociables en solution aqueuse que les phosphates correspondants. Les oxhydryles de la glycérine persistant dans l'acide glycérophosphorique, n'influencent pas les deux fonctions acides. L'acide éthylphosphorique se comporte, vis-à vis de l'helianthine et de la phtaléine, comme les acides phosphorique et glycéro-phosphorique et peut, par suite, être dosé volumétriquement.

— Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3-3-pentane dioïque 1-5. Note de M. Blaise.

En chauffant pendant cinq heures au bain de nitrates à une température de 265°-280° de l'anhydride diméthyl-succinique avec du cyanure de potassium pulvérisé bien sec. On obtient l'amide acide

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \quad\quad\; C - CH^2 - CO - AzH^2 \\ CH^3 \diagup \;\; | \\ \quad\quad\;\; CH^2 - CO^2H \end{array}$$

qui est en aiguilles fusibles à 146°. Cette amide, hydratée par les alcalis aqueux, donne l'acide 3.3 diméthylpentanedioïque 2-5, déjà obtenu par MM. Goodwin et Perkin et par M. Auwers. Cet acide fond à 101°-102°. Il ne se produit que ce seul acide dans la réaction.

— Analyse spectrale des composés non conducteurs par les sels fondus. Note de M. de Gramont.

— Sur les fonctions de l'hypophyse cérébrale. Note de M. de Cyon.

L'hypophyse régularise la circulation veineuse des thyroïdes. De plus, elle sécrète leur substance, l'hypophysine ou phosphoro-hypophysine qui produit sur le cœur et sur la pression sangine des effets identiques à ceux que provoquent les excitations électriques de cet organe.

— Production de godets faviques par l'inoculation à l'homme et à la souris d'un trichophytonpyogène. Note de MM. Sabrazès et Brengues.

— Les parasites du cancer et du sarcome (coloration, structure, cycles de reproduction, dimorphisme évolutif). Note de M. Bosc.

— Contribution à l'étude de la division cellulaire directe et amitotique, ses anomalies ; sa valeur fonctionnelle. Note de M. CHATIN.

— Sur les annélides recueillis par les expéditions du *Travailleur* et du *Talisman*. Note de M. ROULE.

— Sur une cavité du tégument servant, chez les *Myrmicinæ*, à étaler, au contact de l'air, un produit de sécrétion. Note de M. CH. JANET.

— Variations, aux quatre phases, de la pression et des deux composantes du vent moyen sur le méridien du soleil et son orthogonal. Note de M. A. POINCARÉ.

— De l'influence des mouvements de la lune sur les oscillations de l'atmosphère. Note de M. GARRIGOU-LAGRANGE.

Séance du 25 avril. — M. le secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Demontzey, correspondant de la section d'Economie rurale, décédé à Aix, le 20 février 1898.

— Influence de la voie et du mode d'introduction sur le développement des effets immunisants du sérum antidiphtéritique. Note de M. ARLOING.

En résumé, quand le sérum antidiphtéritique est administré séparément, son action antitoxique complète est au maximum s'il est introduit dans le sang, au minimum s'il est introduit dans le tissu conjonctif. La voix péritonéale semble un peu moins favorable au développement de l'action antitoxique que la voie sanguine.

— Commissions des prix pour 1898.

Prix Barbier, MM. Bouchard, Chatin, Guyon, Guignard, Lannelongue.

Prix Lallemand, MM. Bouchard, Marey, Ranvier, Potain, Milne-Edwards.

Prix du baron Larrey, MM. Guyon, Lannelongue, Bouchard, Potain, Marey.

Prix Bellion, MM. Bouchard, Potain, Brouardel, Guyon, Lannelongue.

Prix Mège, MM. Bouchard, Potain, Guyon, Brouardel, Lannelongue.

Prix Montyon (Physiologie expérimentale), MM. Marey, Bouchard, Chauveau, Duclaux, Potain.

Prix Philipeaux (Physiologie expérimentale), MM. Marey, d'Arsonval, Bouchard, Chauveau, Ranvier.

Prix Montyon (Arts insalubres), MM. Arm. Gautier, Troost, Schlœsing, Moissan, Friedel.

Prix Trémont, MM. Bertrand, Berthelot, Faye, Sarrau, Cornu.

Prix Gegner, MM. Bertrand, Berthelot, Hermite, Darboux, Mascart.

M. le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. L. de Launay sur : « Les diamants du Cap ».

— Sur les congruences rectilignes. Note de M. GUICHARD.

— Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes. Note de M. PAINLEVÉ.

— Sur les groupes qui se présentent dans la généralisation des fonctions analytiques. Note de M. MEDOLAGHI.

— Sur la résistance des massifs épais. Note de M. RIBIÈRE.

— Sur les forces électro-motrices thermo-électriques dans le bismuth cristallisé. Note de M. PERROT.

— Sur la constitution de l'étincelle explosive dans un diélectrique liquide. Note de M. DÉCOMBE.

— Remarques sur les rayons cathodiques. Note de M. GOLDSTEIN.

— Etude de la voix parlée du phonographe. Note de M. MARAGE.

— Sur le traitement industriel de l'émeraude. Note de M. P. LEBEAU.

L'auteur propose l'emploi du carbure de calcium comme agent de réduction dans la fabrication de la glucine.

— Sur les quinonoximes. Note de M. VALEUR.

Si l'on compare les chaleurs de combustion des quinonoximes avec celles des quinones, on trouve une différence sensiblement constante et égale à 60 calories environ. Quant à la comparaison entre les chaleurs de combustion des quinonoximes et des carbures nitrés isomères, on constate qu'il existe une différence de 20 calories environ en plus pour celles des carbures nitrés.

— Sur les produits de dédoublement de l'ouabaïne par hydrolyse. Note de M. ARNAUD.

Le dédoublement de l'ouabaïne par les acides en solution étendue et à chaud donne du rhamnose et une grande quantité de résine très oxydable soluble dans les alcalis, l'alcool concentré, l'alcool méthylique et l'éther. Elle fond vers 130°-135°C. Chauffée à l'abri de l'air, au-dessus de son point de fusion, elle devient anhydre, et répond à la formule $C^{24}H^{36}O^{8}$.

— Action du chlorure ferrique dans la série aromatique. Note de M. THOMAS.

La chloruration des carbures aromatiques par le chlorure ferrique porte sur le noyau aromatique et non sur le groupe gras. Avec cet agent, on peut obtenir toute la série des benzènes chlorés jusqu'à l'hexachlorure.

— Sur les diéthers phosphoriques. Note de M. CAVALIER.

Lorsque l'on introduit dans la molécule d'un mono-éther phosphorique un nouveau radical R, la fonction acide qui persiste est comparable à la plus énergique des fonctions acides de l'acide monoalcoolique et de l'acide phosphorique. L'acide glycérophosphorique se comporte comme l'acide monoéthylphosphorique.

— Sur les phosphoglycérates acides. Note de MM. ADRIAN et TRILLAT.

On peut préparer les glycérophosphates acides par l'action d'un acide en quantité théorique sur un sel neutre, et par double décomposition entre le sel acide de baryum et un sulfate soluble. Les phosphoglycérates acides sont plus solubles que les sels neutres. Les solutions aqueuse sont moins facilement précipitables par la chaleur que celles des sels neutres. Ils ne cristallisent pas. Desséchés dans le vide, ils ne s'altèrent pas à 100°C. Par contre, leur solution aqueuse se décompose à l'ébullition.

$$\mathrm{PhO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OC^3H^5(OH)^2}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{O}-\!-\!-\mathrm{M'}\end{array}\right.\begin{array}{r}\mathrm{(OH)^2C^3H^5O}\\ \mathrm{HO}\\ -\!-\!-\mathrm{O}\end{array}\Big\}\mathrm{PhO} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{PhO}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OC^3H^5(OH)^2}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{array}\right\}\mathrm{M''} + \mathrm{PhO^4H^3} + \mathrm{C^3H^5(OH)^3}.$$

Pour préparer les phosphoglycérates organiques neutres, on peut agiter une solution aqueuse d'un phosphoglycérate acide avec la solution éthérée de la base dont on veut obtenir le sel neutre. Les phosphoglycérates acides se dosent avec une liqueur alcaline titrée, en présence de la phtaléine.

— Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt. Note de M. Pottevin.

La transformation de l'amidon en maltose est le résultat de deux opérations distinctes : d'abord, l'amidon donne de la dextrine, qui donne à son tour de la maltose. Il n'existe, entre les diverses dextrines, que des différences d'état physique. La gélatinisation atténue les différences qui existent entre les diverses parties du granule d'amidon, mais ne les fait pas disparaître ; les portions les plus fortement agrégées du granule donnent un empois plus difficile à dextriniser et une dextrine plus difficile à convertir en maltose. Quand on traite l'empois par la diastase, les transformations marchent avec une inégale rapidité pour les diverses parties de la masse.

— Pigments hépatiques chez les vertébrés. Note de MM. Dastre et Floresco.

La coloration du foie après élimination du sang est due à plusieurs ferments, les uns solubles dans l'eau, dont le principal est la ferrine, et les autres solubles dans le chloroforme. Pour les obtenir, on commence par débarrasser le foie du sang par des injections d'eau salée à 7-9 p. 1000 uis on soumet à la digestion papaïnique. Il se produit une liqueur jaune rouge et un dépôt insoluble gris cendré qui épuisé, après dessiccation, par le chloroforme, donne une liqueur jaune rouge.

— Sur les ferments des maladies des vins. Note de M. Laborde.

— Sur divers points de la morphologie externe des Aphroditiens. Note de M. Darboux fils.

— Sur la nutrition azotée des plantes phanérogames à l'aide des amines des sels d'ammonium et des alcaloïdes. Note de M. Lutz.

— Influence de quelques poisons sur le pouvoir antitoxique du sang. Note de MM. Salomonsen et Madsen.

— M. Marqfoy adresse une réclamation de priorité à l'occasion d'une note de M. D. Berthelot « sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz ».

— M. Pourtalé adresse une note ayant pour titre : « Un ferment vital. Sérum de chèvre immunisé contre la rage.

Séance du 2 mai. — Sur la légitimité de la règle dite du trapèze dans l'étude de la résistance des barres de maçonnerie. Note de M. Maurice Lévy.

— Recherches sur l'état où se trouvent le silicium et le chrome dans les produits sidérurgiques. Note de MM. Carnot et Goutal.

Les ferro-siliciums pauvres en manganèse contiennent du siliciure de fer SiFe et du siliciure $SiFe^2$. Quand le produit est riche en manganèse (silicospiegels à 20 °/₀ de Mn), on isole un siliciure double de fer et de manganèse répondant à la formule générale SiM^3, M désignant la somme des deux métaux fer et manganèse. Dans les ferro-chromes, on trouve un composé auquel l'analyse permet d'attribuer la formule $Fe^9Cr^3C^7$. Les aciers chromés à faible teneur semblent contenir le chrome sous forme d'une combinaison analogue à la précédente et représentée par la formule $Fe^9Cr^3C^5$. Dans les ferro-chromes, il y aurait donc 3 molécules de carbure de chrome avec 1 molécule de carbure de fer ; dans les aciers faiblement chromés, 1 molécule de carbure de chrome serait unie à 3 molécules de carbure de fer.

— A propos des crustacés brachyures et anomoures provenant des six premières campagnes scientifiques exécutées par S. A. le Prince de Monaco. Note de MM. Milne-Edwards et Bouvier.

— Sur les acides diméthylamido-diéthylamido-orthobenzoyl et orthobenzylbenzoïques et quelques-uns de leurs dérivés. Note de MM. Haller et Guyot.

Sous le titre d'acide diméthylanilinephtaloylique, M. Limpricht a fait paraître récemment un Mémoire qui reproduit une partie des résultats déjà obtenus par MM. Haller et Guyot et d'autres réalisés depuis.

L'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque cristallise avec de l'eau de cristallisation. Anhydre, chauffé à 120°, il fond outre 203°-204°. Il cristallise aussi avec de l'alcool éthylique et de l'alcool méthylique, lorsqu'on le fait cristalliser au sein de ces véhicules. Le sel de baryum de cet acide soumis à la distillation sèche fournit de la diméthylparaamidobenzophénone qui est la benzodiméthylaniline de Dœbner. Chauffé à 130° avec la phénylhydrazine ou au sein de l'alcool avec molécules égales de phénylhydrazine, il donne un corps cristallisé fusible à 158°C. Réduit par l'amalgame de sodium, il fournit la diméthylamidomonophénylphtalide fusible à 188°. Si on prolonge l'action de l'amalgame de sodium, ou mieux, si l'on réduit par la potasse et la poudre de zinc, on obtient l'acide diméthylamidobenzylbenzoïque P.F. 174°C. dont l'éther méthylique cristallise en gros prismes et se colore en violet par le bioxyde de plomb par suite, sans doute, de la formation d'un hydrol.

L'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque cristallise aussi au sein de l'alcool avec une molécule de dissolvant ; l'acide anhydre fond à 180°C. Condensé avec l'aniline en présence de l'acide acétique ou de protochlorure de phosphore, il donne la diéthylanilinephtaléïne fusible à 128°C. Réduit modérément, l'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque donne naissance à l'acide diéthylaminobenzylbenzoïque P.F. 108°C. L'anhydride phtalique condensé avec le diéthylamidométaoxyphénol donne l'acide diéthylamidométaoxyorthobenzoylbenzoïque fusible à 203° et qui, par réduction avec le zinc et la potasse, se convertit en acide diéthylamidométaoxybenzylbenzoïque PF = 188°C.

— Des greffes autoplastiques obtenues par la transplantation de larges lambeaux dermiques. De leur stabilité et des modifications tardives qu'elles subissent. Note de M. Ollier.

— Commissions des prix pour 1898.

Prix Delalande Guérineau. — MM. J. Bertrand, Berthelot, Faye, Sarrau, Grandidier.

Prix Jérôme-Ponti. — MM. Bertrand, Berthelot, Lœwy, Cornu, Darboux.

Prix Lecomte. — MM. Bertrand, Hermite, Berthelot, Milne-Edwards, Cornu.

Prix Tchihatchef. — MM. Milne-Edwards, Grandidier, Bouquet de la Grye, Guyou, Marcel Bertrand.

Prix Houllevigue. — MM. J. Bertrand, Faye, Berthelot, Hermite, Milne-Edwards.

Prix Cahours. — MM. Friedel, Moissan, Troost, Berthelot, Ditte.

Prix Saintour. — MM. Bertrand, Berthelot, Lœwy, Milne-Edwards, Friedel.
Prix Rastner-Boursault. — MM. Mascart, Cornu, Lippmann, Deprez, Becquerel.
Prix Estrade-Delcros. — MM. J. Bertrand, Berthelot, Cornu, Wolf, Moissan.

— M. José Ruiz-Castizo soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Nouvel intégrateur général pour les trois ordres $\int y dx$, $\int y^2 dx$, $\int y^3 dx$; intégromètre cartésien à évaluation tangentielle.

— M. Klein adresse un mémoire « Sur la densité des liqueurs hydroalcooliques simples ».

— M. Stephan Emmens adresse une lettre relative à un projet d'expédition au pôle antarctique.

— M. le Ministre de l'Instruction publique prie l'Académie de lui faire connaître son avis au sujet d'une proposition de loi modifiant l'heure nationale.

— Le retour de la première comète périodique de Tempel. Note de M. R. Gautier.

— Relations de commensurabilité entre les moyens mouvements des satellites de Saturne. Note de M. J. Mascart.

— Réponse à une réclamation de priorité de M. Marqfoy. Note de M. Daniel Berthelot.

— Sur les radiations émises par le thorium et ses composés. Note de M. Schmidt.

— Sur les cycles de torsion magnétique d'un fil d'acier. Note de M. Moreau.

— Poste récepteur pour la télégraphie hertzienne sans fils. Note de M. Ducretet.

— Sur la conductibilité électrique des solutions de permanganate de potassium. Note de M. Bredig. L'auteur adresse une réclamation de priorité à ce sujet. M. le Secrétaire perpétuel fait remarquer que M. Bourty avait déjà mesuré la conductibilité des solutions de permanganate de potassium à 1/200, 1/1000, 1/4000.

— Effets des attractions solaire et lunaire sur l'atmosphère. Exemple de l'application des formules. Note de M. A. Poincaré.

— Sur l'iodure de glucinium. Note de M. Lebeau.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure de glucinium, on obtient un iodure GlI^2 cristallisé. Ce composé réagit sur un grand nombre de corps, il est très actif et pourra servir à préparer facilement de nouveaux composés de glucinum.

— Sur la présence naturelle de grandes proportions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans les jus des raisins et dans les vins des régions salées de l'Oranie. Note de M. Bonjean.

Voici quelques résultats obtenus.

1	échantillon renferme	. . . .	0,31 gramme de Cl par litre
1	» »	. . . .	0,58 » »
1	» »	. . . .	0,60 » »
15	» »	. . . .	0,60 à 1,2 gramme »
4	» »	. . . .	1,20 à 1,8 » »
3	» »	. . . .	1,08 à 2,4 » »
1	» »	. . . .	2,67 » »
1	» »	. . . .	3,27 » »
1	» »	. . . .	4,50 » »

— Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers. Note de M. Denigès.

En traitant les alcools tertiaires par le réactif mercurique préparé avec HgO, 50 grammes (au lieu de 500 indiqués précédemment par erreur), SO^4H^2 200 centimètres cubes, eau 1000 centimètres cubes, on obtient un précipité jaune caractéristique. Cette réaction ne s'applique pas aux alcools tertiaires qui ne peuvent donner de carbures éthyléniques par des hydratations. Parmi les alcools secondaires, l'alcool isopropylique, qui donne facilement du propylène, fournit la réaction, mais moins aisément que les alcools tertiaires. Les éthers des alcools tertiaires donnent aussi la réaction.

— Action des alcalis sur l'ouabaïne. Note de M. Arnaud.

Chauffée à l'ébullition pendant douze heures avec de la strontiane en solution aqueuse, au dixième, l'ouabaïne donne un acide, l'acide onabaïque, le corps est amorphe, blanc jaunâtre, fusible à 235°, jouissant du pouvoir rotatoire, et fournit des sels avec les alcalis. La formule est représentée par $C^{30}H^{48}O^{13}$. La potasse et la soude en fusion décomposent vers 220°-240° l'ouabaïne en donnant CO^2, de l'acide oxalique et un peu de résine.

— Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques phénols. Note de M. Bodroux.

En faisant réagir le brome sur le phénol en présence du bromure d'aluminium, on obtient le pentabromophénol P.F. 225°. L'orthocrésol donne un dérivé tétrabromé P.F. = 207°-208° ; le métacrésol et le paracrésol donnent aussi des dérivés tétrabromés fusibles, le premier à 194°, le second à 198°-199°. Le thymol se convertit en tétrabromocrésol P.F. 194°. La résorcine donne une gomme noirâtre incristallisable. L'hydroquinone fournit un peu de tétrabromohydroquinone. Avec l'orthonitrophénol, on obtient le dibromo 4,6 nitro-2 phénol et avec le paranitrophénol, le dibromo 2 : 6 nitro-4-phénol, P.F. = 141°.

— Sur les monoéthers phosphoriques. Note de M. Cavalier.

Dans la saturation d'un monoéther phosphorique par une base quelconque, l'addition d'une troisième molécule de base à une molécule d'acide produit toujours un dégagement de chaleur très faible.

— Influence de la lumière solaire diffuse sur le développement des plantes. Note de M. Wiesner.

— Sur les avoines chocolatées. Note de M. Balland.

Ces avoines, de couleur chocolat, sont d'origine algérienne. Voici les nombres fournis par l'analyse de cette céréale.

	Avoine entière		Grains blancs		Grains bruns	
	à l'état normal	à l'état sec	à l'état normal	à l'état sec	à l'état normal	à l'état sec
Eau	11,20	0,00	11,70	0,00	11,80	0,00
Matières azotées	8,86	9,98	8,63	9,77	8,95	10,15
» grasses	5,52	6,22	5,06	5,73	5,44	6,17
» amylacées	59,98	67,54	59,35	67,20	60,09	68,13
Cellulose	10,90	12,27	11,86	13,43	10,28	11,65
Cendres	3,54	3,99	3,40	3,87	3,44	3,90
Poids moyen de 1000 grains	35,72	»	34,12	»	39,68	»
100 grammes donnent { amande	67,10	»	63,35	»	67,25	»
100 grammes donnent { balle	32,90	»	36,65	»	32,75	»
Acidité pour 100 grammes	0,211	»	0,197	»	0,219	»

— Amertume des vins. Note de MM. Bordas, Joulin, de Raczkowski.
— Pathogénie et histogénèse du cancer (maladie parasitaire). Note de M. Bouchard.
— Ramollissement des os par la phloroglucine. Note de M. Andeer.
— M. Marty adresse plusieurs mémoires relatifs à diverses questions d'astronomie.

Séance du 9 mai. — Méthode pour reconnaître et doser l'oxyde de carbone en présence des autres gaz carburés de l'air. Note de M. Arm. Gautier.

Cette méthode consiste tout simplement en une combustion des composés en question. Pour déterminer cette combustion, on se sert d'acide iodique anhydre qui est réduit et transforme l'oxyde de carbone en acide carbonique, tandis que les hydrocarbures donnent de l'eau et de l'acide carbonique. On pèse exactement l'anhydride iodique avant et après l'opération, on pèse aussi les tubes ayant absorbé l'eau et l'acide carbonique. Ces déterminations permettent d'évaluer l'oxyde de carbone et l'hydrocarbure. En effet, la proportion d'oxygène évaluée d'après la quantité d'acide carbonique et d'eau formés est supérieure à celle fournie par l'acide iodique. La différence entre les deux évaluations donne la proportion d'oxygène contenue dans l'oxyde de carbone, et par suite permet de calculer l'oxyde de carbone et enfin le carbone qui lui correspond. En soustrayant du carbone total contenu dans l'acide carbonique trouvé, celui de l'oxyde de carbone, on a celui des hydrocarbures; enfin l'eau donne la proportion d'hydrogène contenu dans ces hydrocarbures. Il faut, quand on fait ces déterminations, avoir soin de retenir l'iode mis en liberté, dans la réduction de l'acide iodique, par du cuivre pulvérulent et chauffé.

— Sur les pertes d'ammoniaque qui accompagnent la fabrication du fumier de ferme, par M. Déhérain.

Pour éviter les pertes d'ammoniaque pendant la fabrication du fumier, il faut s'en tenir aux règles suivantes : 1° Conduire les litières salies sur la plate-forme, le plus souvent possible; tous les jours, par exemple; 2° Laver les rigoles de manière à ne pas y laisser séjourner l'urine; 3° Arroser souvent le fumier avec le purin de façon à y déterminer une fermentation active; la formation constante de l'acide carbonique dans la masse bien tassée, s'oppose absolument à la diffusion de l'ammoniaque.

— Recherches sur le développement progressif de la grappe de raisin. Note de MM. Aimé Girard et Lindet.

La composition chimique des rafles varie dans de faibles limites, et les seules différences que l'on constate tiennent à ce que, d'une part, la rafle se dessèche au cours de la maturation, d'autre part, à ce que la poussée vers le grain des matériaux élaborés par les feuilles et les racines est plus ou moins active, ainsi que le tableau ci-dessous permet de le juger.

		13 juillet	29 juillet	10 août	26 août	9 septembre
Rafle supposée sèche	Eau	90,24	81,61	80,65	80,16	74,50
	Sucres	non dosés	non dosés	5,52	14,91	4,00
	Bitartrate de potasse	10,86	6,41	5,21	5,69	3,37
	Acide tartrique libre	néant	néant	0,05	0,10	0,23
	Tannin { normal	10,24	4,78	3,87	5,69	4,86
	Tannin { anhydride	7,14	4,02	3,46	4,84	5,37
	Matières azotées	non dosées	5,43	4,18	6,45	4,94
	Celluloses	non dosées	41,65	44,13	45,51	41,61
	Matières minérales (déduction faite du carbonate de potasse des rafles)	non dosées	7,22	7,12	non dosées	8,54
	Matières non dosées	—	—	26,46	—	27,05

Des trois parties du grain, la pulpe seule augmente de poids pendant la maturation.
Voici les chiffres trouvés pour 100 grains de raisin Aramon.

	13 juillet	29 juillet	10 août	26 août	9 septembre
Peaux	24,10	23,10	27,50	27,20	28,69
Pépins	6,80	9,25	8,95	8,00	7,11
Pulpe	87,10	202,10	288,50	364,80	414,20

L'analyse de chacune de ces parties a montré qu'elles étaient le siège de transformations intéressantes, ainsi que l'indique le tableau suivant :

		13 juillet	29 juillet	10 août	26 août	9 septembre
Pulpe de 100 grains	Sucres réducteurs	0,43	2,19	15,56	35,98	57.57
	Bitartrate de potasse	0,41	0,86	1.63	1,68	2,34
	Acide tartrique libre	0,31	1,01	0.80	0,44	0,22
	Acide malique	1,95	3,65	4,39	2,08	1,99
	Autres acides	—	1,15	0,86	2,00	1,03
	Matières azotées	0,10	0,30	0,43	0,51	1,21
	Matières minérales	0,06	0,14	0,17	0,40	0,67
Peaux de 100 grains	Matière sèche	3,22	3,82	5,54	6,09	6,25
	Bitartrate de potasse	0,08	0,29	0,26	0,14	0,09
	Acide tartrique libre	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
	Acide malique et autres	0,47	0,37	0,25	0,20	0,23
	Tannin normal	0,12	0,23	0,27	0,27	0,28
	Tannin anhydride	0,13	0,23	0,36	0,22	0,23
	Matières azotées	0.12	0,28	0,30	0,39	0,66
	Celluloses	—	2,60	—	2,34	1.98
	Matières minérales	0,08	0,08	0,17	0,17	0,42
Pépins de 100 grains	Matière sèche	0,78	4,39	5,28	5,00	4,50
	Huile	0,05	0,54	0,89	5,98	0,79
	Tannin normal	0,11	0,32	0,37	0,30	0,19
	Tannin anhydride	0.10	0,15	0,10	0,12	0,35
	Matières azotées	9,14	0,42	0,44	0,41	0,35
	Celluloses	—	2,49	2,60	2,50	2,14
	Matières minérales	—	0,11	0,14	0,14	0,11

— Des modifications subies par les lambeaux dermiques dans le greffe autoplastique et des conditions qui favorisent leur accroissement en surface. Note de M. Ollier.

— Sur l'obtention de cultures et d'émulsions homogènes du bacille de la tuberculose humaine en milieu liquide, et sur une variété mobile de ce bacille. Note de M, Arloing.

— M. Van Tieghem offre à l'Académie les deux volumes de la troisième édition de ses Éléments de Botanique.

— Commissions pour les prix de 1898.

Grand prix des sciences mathématiques (prix du budget). — MM. Darboux, Picard, Poincaré, Jordan, Hermite.

Prix Bordin (Sciences mathématiques). — MM. Poincaré, Picard, Maurice Lévy, Appell, Darboux.

Prix Damoiseau. — MM. Callaudreau, Faye, Lœwy, Wolf, Radau.

Prix Fourneyron. — MM. Sarrau, Maurice Lévy, Léauté, Boussinesq, Sebert.

Prix Pourat. — MM. Bouchard, Marey, D'Arsonval, Chauveau, Guyon.

Prix Gay. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Milne-Edwards, Grandidier.

— Commission chargée de présenter une question de grand prix des Sciences mathématiques (Prix du budget) pour l'année 1900. MM. Poincaré, Darboux, Hermite, Jordan, Picard.

— Commission chargée de présenter une question de prix Bordin (Sciences mathématiques) pour l'année 1900. MM. Poincaré, Darboux, Picard, Appell, J. Bertrand.

— Commission chargée de présenter une question de prix Gay pour l'année 1900. MM. Gaudry, Marcel Bertrand, de Lapparent, Fouqué, Michel Lévy.

— Commission chargée de présenter une question de prix Pourat pour l'année 1900, MM. d'Arsonval, Marey, Chauveau, Bouchard, Duclaux.

— M. de Sarrauton soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Théorie et application du système de l'heure décimale. »

— Explication simple de plusieurs phénomènes célestes par les rayons cathodiques. Note de M. Deslandres.

— Sur l'agrandissement des disques du soleil et de la lune à l'horizon. Note de M. Eginitis.

— Sur la détermination explicite des équations différentielles du second ordre à points critiques. Note de M. Painlevé.

— Sur la théorie générale des caractéristiques des équations aux dérivées partielles. Note de M. Goursat.

— Sur les équations aux différentielles totales. Note de M. Guldberg.

— Sur la vaporisation du fer à la température ordinaire. Note de M. Pellat.

— Sur les rayons cathodiques. Note de M. Villard.

— Renforcement des rayons X. Note de M. Machado.

— Du rôle de la diffusion dans les bains révélateurs, Note de M. Guébhard.

— Sur les limites d'inflammabilité de l'oxyde de carbone. Note de MM. Le Chatelier et Boudouard.

— Sur un borocarbure de glucinium. Note de M. Lebeau.

On obtient un borocarbure de glucinium en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, du bore avec de la glucine. Ce corps est en cristaux brillants de densité voisine de 2,4.

— Sur quelques sels halogénés du plomb. Note de M. Thomas.

L'auteur a obtenu un chloroiodure de plomb anhydre en faisant réagir soit l'acide de chlorhydrique bouillant sur l'iodure de plomb, soit un chlorure sur cet iodure, ou un iodure sur le chlorure de plomb. Le corps obtenu répond à la formule PbICl. Traité par l'hypoazotide, ce dérivé donne de l'oxychlorure de plomb. Cette réaction paraît susceptible de généralisation pour obtenir les oxychlorures.

— Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel. Note de M. Osmond.

L'étude de la microstructure des alliages de fer et de nickel confirme la classification fondée sur les propriétés mécaniques et le parallèle que l'on avait pu établir entre la série de ces alliages et les séries des aciers au carbone (trempés) et au manganèse (trempés ou non). Elle prouve une fois de plus que les propriétés dominantes des aciers sont une fonction de la position de leurs points de transformation sur l'échelle des températures. Suivant que ces transformations se font, pendant le refroidissement, au-dessous de 400° environ, entre 350°C. et la température ordinaire, ou au-dessous de cette dernière, on obtient trois types distincts. Les alliages de fer et de nickel deviennent facilement schisteux sous l'influence du forgeage.

— Données thermiques relatives à l'acide éthylmalonique. Comparaison avec ses isomères, les acides glutarique et méthylsuccinique. Note de M. Massol.

La comparaison des nombres obtenus pour la chaleur de formation des trois acides éthylmaloniques isomères montre que la valeur acidimétrique mesurée thermiquement, par la chaleur de formation du sel neutre de potasse solide varie pour chacun des trois isomères, et qu'elle diminue progressivement avec l'écartement des carboxyles.

— Formation du furfurol par la cellulose et ses dérivés oxy et hydro. Note de M. Léo Vignon.

La molécule cellulosique oxydée devient facilement décomposable par la potasse. La majeure partie, insoluble dans ce réactif, a tous les caractères de la cellulose initiale (chaleur de combustion, formation de furfurol). La partie dissoute, plus complexe, réductrice, aldéhydique, contient une substance précipitable par les acides, qui donne des proportions de furfurol relativement considérables. Ces faits, complétés par d'autres, serviront à établir une formule développée de la cellulose du coton, synthétisant ses propriétés chimiques.

— Notes préliminaires sur la distribution géographique et l'évolution des Péripates. Note de M. Bouvier.

— Sur l'organisation des Pleurotomaires. Note de MM. Bouvier et Fischer.

— Sur la structure et l'évolution du protoplasma des Mucorinées. Note de M. Matruchot.

— Sur la résistance des graines à l'immersion dans l'eau. Note de M. Coupin.

— Contribution à l'étude des roches éruptives dans les Alpes françaises. Note de MM. Kiliani et Termier.

— Sur un tuf quaternaire reconnu à Montigny, près Vernon. Note de M. Dollfus.

— Sur l'éboulement de Saint-Pierre de Livron (Tarn-et-Garonne) et les infiltrations des plateaux de tuf. Note de M. Martel.

— Notes embryologiques sur la migration des ganglions spinaux. Note de M. Cannieu.

— Contribution à l'étude des matières albuminoïdes contenues dans les farines des légumineuses et des céréales. Note de M. Fleurent.

Cette note a pour but de déterminer le rôle que joue l'addition de la farine de féverole dans le pain. Cette farine contient une assez forte proportion de gliadine. Or les recherches de M. Fleurent ont démontré que c'était la gliadine en excès qui donnait des pains de grande compacité. En l'ajoutant à la farine de blé, pauvre en gluten et riche elle-même en gliadine, on diminue la proportion de cette dernière et augmente celle de la gluténine, ce qui donne de la porosité au pain.

— Sur les époques du traitement du blackrot dans le sud-est de la France. Note de M. Perraud.

— M. Mascart annonce qu'il a reçu de M. Venukoff, l'information que M. Leïst, professeur à Moscou, a trouvé a Kotchétovka, village du gouvernement de Koursk (Russie), un pôle magnétique, c'est-à-dire un point où l'aiguille aimantée devient verticale.

— Tremblement de terre survenu le 6 mai 1898. Documents communiqués à M. Lœwy.

— M. Jules Morier adresse un mémoire ayant pour titre « Essais sur les divisibilités de la circonférence ».

— M. Spalikowski adresse une note sur « l'influence du sol et des eaux dans l'étiologie de la goutte en Normandie. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 13 avril 1898.

M. Albert Scheurer a examiné la demande de prix, devise *Sol lucet omnibus*, mentionnée dans le dernier procès-verbal. Ce travail ne répond pas à l'énoncé du prix n° 60, qui vise une étude comparative expérimentale de tous les procédés qu'on a proposés pour mesurer l'action chimique des rayons solaires, la détermination des qualités et du degré d'exactitude de chacun de ces moyens. Si l'auteur peut présenter ses expériences personnelles sur la pile à gaz et sur la réaction de l'iodure d'azote, il trouvera la Société industrielle disposée à les publier.

M. Albert Scheurer donne lecture d'un travail fait en collaboration avec M. Albert Brylinski, sur la teinture de colorants immédiats sur vingt mordants métalliques. — Le comité demande la publication de ces expériences au Bulletin.

MM. Stricker et Zubelen ont examiné la demande de prix, devise *Blauholz*, et concluent, dans leur rapport, que les conditions du prix ne sont pas remplies ; la méthode proposée est loin de donner des résultats suffisants.

M. Jaquet donne lecture d'une note, accompagnée d'échantillons, présentée par M. Zubelen, sur une méthode d'essai des extraits de campêche, dont l'auteur se sert, depuis une dizaine d'années, dans la maison J.-R. Geigy, de Bâle. L'appréciation de la valeur de l'extrait se fait par comparaison au moyen de trois teintures : une, sur laine chromée, permet de juger l'hématéine ; la seconde, sur laine à mordants oxydants, donne la valeur en hématoxyline ; la troisième, sur coton non mordancé, indique le degré d'oxydation de l'extrait et sa teneur en produits tannants. M. Jaquet a confirmé, par des expé-

riences, l'excellence de cette méthode. — L'impression du travail de M. Zubelen est votée et renvoyée à M. Stricker, qui veut bien se charger de le revoir ; pour le livrer à la publication dans l'état où il est, il serait indispensable de l'accompagner d'une série d'échantillons que nous ne possédons pas.

Lecture est donnée d'une lettre de M. Jules Garçon, adressée à M. Albert Scheurer, concernant le projet d'une publication périodique d'extraits de brevets du domaine de la teinture et de l'impression. — Le comité renvoie ses observations à la prochaine séance.

M. Cam. Schœn a examiné la demande de prix, devise *Gomme des Vosges* : les résultats obtenus avec le produit le classent parmi les dextrines. Le rapporteur conclut que les conditions du prix ne sont pas remplies, et propose de classer la demande aux archives. — Adopté.

Séance du 19 avril 1898.

Le comité vote les changements suivants au programme des prix :

Gris solide. — Médaille d'honneur pour l'introduction dans le commerce d'un gris, matière colorante unique, susceptible de teindre l'alumine, l'oxyde de fer, de chrome, de nickel, ou tout autre mordant métallique d'un prix abordable. — Ce gris devra résister à un passage d'une heure dans un bain bouillant monté à raison de 5 grammes savon de Marseille et 5 grammes sel de soude Solvay par litre. — Sa résistance à la lumière devra offrir la même solidité au soleil que les couleurs d'alizarine. Son emploi en teinture devra permettre d'obtenir des blancs purs, en ayant recours soit au chlorage, soit au savonnage, soit à l'une et l'autre de ces opérations.

N° 21 et 22, supprimés.

Pourpre bon teint. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuchsine appliquée sur laine.

N° 28, supprimé.

Réserve sous couleurs vaporisées. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeur, autre que le sel d'étain, l'hydrosulfite, les sulfites et les bisulfites, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau.

Colorants immédiats. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

Synthèse d'une gomme. — Médaille d'honneur pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

NÉCROLOGIE

M. Thomas Holliday.

Nous avons annoncé à nos lecteurs la mort de notre ami, M. T. Holliday, une des notoriétés de l'industrie chimique anglaise, à Huddersfield, sa ville natale, le 1er mars 1898.

Thomas Holliday était l'aîné des cinq fils du fabricant de produits chimiques, M. Read Holliday, dont il ne reste plus qu'un seul, M. Robert Holliday. Il se consacra, après de sérieuses études au Huddersfield College, à la direction de l'usine de son père qu'il porta à un haut degré de prospérité. Nous pouvons en juger, si nous considérons que, grâce à ses efforts, la maison Read Halliday and Sons Limited (Huddersfield- Wakefield-Brooklyn) est arrivée à fabriquer journellement 25000 kilogrammes d'aniline. Malgré les faibles ressources, en fait d'études chimiques, que l'Angleterre est susceptible de fournir, Holliday a su, par son travail et par son ingéniosité, ainsi que par son esprit pratique, se mettre à la hauteur des chimistes industriels étrangers les plus éminents. C'est à lui que nous devons l'application de la β-naphtylamine diazotée à la production de rouge de β-naphtol sur la fibre. Aussi, ce rouge a-t-il longtemps porté son nom. C'est encore lui qui, en 1889, a découvert les safranines-azo-naphtols, dont l'industrie a profité ensuite sous la forme des bleus indoïnes, etc. Nous donnons, en résumé, quelques numéros des brevets qui ont caractérisé ses inventions :

Brevets anglais, Nos : 2757 de 1880 ; 4400 de 1880 ; 1638 de 1881 ; 2580 de 1885 ; 13790 de 1885 ; 16156 de 1889.

Encourageant sans cesse ses collaborateurs, il fut le premier producteur industriel de la série des Cross dye black, colorants noirs et gris du genre noir Vidal, des colorants bleus obtenus par l'action de la paraphénylènediamine sur la rosaniline, des couleurs Titan, pigments directs dérivés, soit de la primuline, comme le jaune Titan, soit d'autres bases, et, en dernier lieu, de nouveaux acides diamidonaphtylènemono et disulfoniques, obtenus par l'action des sulfites sur la 8 et 5-nitro β naphtylamine. On peut bien dire que sa vie a été pleine d'initiative au point de vue de la chimie des matières colorantes. Mais ce n'est pas là seulement que nous le voyons actif. Son idéal, dans ces dernières années, était l'utilisation rationnelle de l'acétylène, qu'il avait, d'ailleurs, introduit dans l'éclairage, en Angleterre et dans l'Afrique du Sud, ayant trouvé à cet effet un appareil générateur, ainsi qu'un bec nouveau.

L'idée de partir du carbone sous la forme de carbure de calcium pour synthétiser industriellement le benzène pur doit être considérée comme essentiellement originale ; mais c'est le travail excessif causé par ce qu'il aimait à appeler le but de sa vie, qui l'a terrassé, à l'âge de 52 ans.

Grand ami du *Moniteur*, qu'il seconda de son expérience à mainte reprise et dont il demanda la continuation en 1889, M. Holliday était d'un caractère rare. Secondant les inventeurs de ses connaissances et de ses moyens pécuniaires, d'une façon tout à fait désintéressée, il a su faire admirer en lui une honnêteté et une bonté presque proverbiales, qui resteront légendaires dans ses établissements.

Ch. Gassmann.

CORRESPONDANCE

M. le Dr G. Quesneville, directeur du *Moniteur Scientifique*

Monsieur,

Dans le numéro de Mai de votre estimable journal, M. Charles Gassmann publie un travail sur les *Progrès réalisés dans l'impression et la teinture*, au cours duquel il analyse une note publiée par moi dernièrement dans le *Bulletin de Mulhouse*.

M. Gassmann me paraît s'être contenté de lire le compte rendu très succinct de ma note publiée au procès-verbal de la séance du Comité de chimie du 12 Janvier dernier. Ceci peut faire comprendre certaines erreurs d'appréciation que l'auteur eût certainement évitées, s'il avait lu le travail complet publié dans le numéro de Janvier du *Bulletin*, et d'ailleurs aussi dans ce même numéro de Mai du *Moniteur Scientifique*.

Néanmoins il se trouve dans cette analyse de M. Gassmann, certaines assertions que je ne puis laisser passer sans protester.

Au bas de la page 332 se trouve textuellement la remarque suivante : « L'addition de glucose au naphtol préconisée dans plusieurs recettes, n'a d'autre but que de détruire les diazoïques. » (J. Brandt, Soc. Ind. Mulh., etc.).

Je me permets de répondre à M. Gassmann, que son assertion est en tous points inexacte.

J'ajoute du glucose au bain de naphtol depuis cinq ans déjà, dans le but d'associer l'impression de l'indigo à celle des couleurs azoïques, et je n'ai jamais remarqué l'ombre d'une action nuisible du glucose sur les diazos des naphtylamines ou de la paranitraniline, excepté pour cette dernière dans le cas particulier des réserves au soufre sous bleu.

Par contre, j'ai toujours trouvé que les pièces plaquées en naphtol et glucose se conservaient beaucoup plus longtemps blanches que les pièces préparées de la manière ordinaire, et ne présentaient jamais ces taches brunes si difficiles à éviter dans l'impression des azoïques.

Ce n'est que le prix élevé de cette préparation qui m'a empêché d'en généraliser l'emploi.

Dans la suite de son analyse, M. Gassmann me fait obtenir des conversions puces sur fond cramoisi par impression d'α-naphtolate de soude sur tissu plaqué en β-naphtol et par développement ultérieur en tétrazodiphényle.

Je n'ai jamais rien écrit de pareil. Ce n'est qu'avec l'*α-naphtylamine diazotée* que l'on peut obtenir des conversions puces sur cramoisi. Avec la benzidine diazotée ou tétrazodiphényle, il n'y a pas moyen d'obtenir de résultats, vu que la nuance obtenue par copulation avec l'α-naphtol ne diffère pas assez de celle obtenue avec le β-naphtol pour donner lieu à un effet de conversion utilisable en pratique.

Je vous serais fort obligé de bien vouloir donner à ces lignes l'hospitalité dans votre journal, et vous prie, Monsieur, d'agréer avec mes remercîments, l'assurance de ma parfaite considération.

Jules Brandt.

Josefsthal-Cosmanos, le 18 Mai 1898.

Voici la réponse de M. Ch. Gassmann :

J'ai pris connaissance des réclamations de M. Jules Brandt. Celui-ci remarque que je me suis contenté de lire le compte-rendu de sa note publiée au procès-verbal de la Société industrielle de Mulhouse du 12 janvier dernier ; seulement, il oublie que mon travail a été terminé avant la publication de son mémoire complet, et que j'ai été forcé de m'en tenir à ses données primitives.

En ce qui concerne l'addition de glucose au naphtol, je vois que M. Brandt ne sépare pas les deux faits *logiquement différents* « action du glucose sur les diazoïques » et « conservation du β-naphtolate de soude à l'aide de glucose ». Je ne conteste nullement l'action conservatrice du glucose sur le β-naphtolate de soude, qui est la conséquence des fonctions réductrices de cet agent de conservation Par contre, on ne saurait admettre le manque d'action du glucose sur les diazoïques.

C'est facile à vérifier.

Nous sommes là, du reste, en présence d'un fait notoirement connu ; le glucose réduit les diazoïques en donnant entre autres corps l'hydrocarbure correspondant, cette réaction étant motivée à la fois par son caractère alcoolique et aldéhydique ; nous nous trouvons là en présence d'une sorte de réaction de Griess, très énergique.

D'autre part, si M. Brandt a obtenu de bons effets par l'impression des diazoïques sur fond naphtol-glucose, j'ai fait, moi aussi, des essais comparatifs dans ce sens, et j'ai toujours trouvé qu'en imprimant d'une part sur naphtolate exempt de glucose, d'autre part sur cette préparation au même titre en contenant, les nuances sur naphtol-glucose étaient plus ternes et plus faibles que les autres. Il y a là encore une simple objection à faire à M. Brandt : Si le glucose donne de si bons résultats, pourquoi lui a-t-on préféré l'application de l'oxyde antimonieux de Lauber et Caberti, et pourquoi cette préparation, plus coûteuse du reste que le glucose, est-elle rentrée si bien dans la pratique, alors que, le brevet Lauber-Caberti existant, il eût été infiniment plus avantageux de préférer l'emploi du glucose qui est dans le domaine public ? Je maintiens donc mon assertion dans toute sa teneur. Il ne reste par conséquent de la lettre de M. Brandt que le mot « tétrazodiphényle » mis à la place « d'α-naphtylamine diazotée », *lapsus calami* que je voulais rectifier, ce qui n'aurait pris que deux lignes s'il ne n'avait fallu répondre à la lettre de M. Brandt.

Veuillez agréer, etc., etc.

Dr Ch. Gassmann.

Paris, 24 Mai 1898.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ire semestre de l'année 1898) du tome XII (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

Brevets pris à Paris.

Méker, p. 306.— Action de la cyanamide sur le bromanile en présence de la potasse, par M. Imbert, p 306.

Séance du 21 février 1898, p. 307. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique ; méthodes, par M. Berthelot, p. 307. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux. Carbures d'hydrogène et azote, par M. Berthelot, p. 307. — Sur les dérivés de la cinchonine, par M. Grimaux. p. 307. — Sur une combinaison de l'anhydride phosphorique et de la benzine, par M. Giran, p. 307. – Semoule et pâtes alimentaires, par M. Balland. p. 308.

Séance du 28 février 1898, p. 308. — Actions chimiques de l'effluve électrique. Oxyde de carbone et azote. Systèmes gazeux, par M. Berthelot, p. 308. — Actions chimiques de l'effluve électrique Alcools et dérivés éthérés en présence de l'azote, par M. Berthelot, p. 308. — Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux, par M. Fink, p. 309. — Sur l'hydrocinnamide, par M. Delépine, p. 309. — Action de la fleur de vin sur la sorbite par M. Bertrand, p. 309. — Sur la préparation des vins blancs au moyen des raisins rouges, par M. Martinaud, p. 309.

Séance du 7 mars 1898, p. 309. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Les aldéhydes et l'azote. par M. Berthelot, p. 309. — Actions chimique de l'effluve. Acides organiques et azote, par M. Berthelot p. 309 — Observations relatives à l'action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides, par M. Berthelot, p. 310. — Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins, par M. Ditte, p. 310 — Recherches sur les aciers au nickel. Variations de volume des alliages irréversibles, par M. Guillaume, p. 310. — Recherches sur les propriétés magnétiques des aciers au nickel, par M. Dumont, p. 310. — Préparation du glucinium par électrolyse, par M. Lebeau, p. 310. — Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces, par M. Nicloux, p. 310 — Recherches sur l'explosion des mélanges grisouteux par les courants électriques, par MM. Couriot et Meunier, p 311. — Sur la préparation et l'éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique par M. Blaise, p 311. — Sur les isobornéols de synthèse, leur identité avec les alcools fénoïliques, par MM. Bouchardat et Lafont, p. 311.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du comité de chimie.

Séance du 9 février 1898, p. 312.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 8 . — Préparation d'albumine du sang, par Dahmen, p. 81. — Préparation de saccharine, par Société chimique des usines du Rhône, p 81. — Préparation de l'hydrocotarnine au moyen de la cotarnine, par Wolffenstein, p. 81. — Procédé pour isoler les phénoléthers hydroxylés de leurs mélanges, par Lederer, p 81. — Préparation de l'hexaméthylènetétramine chloral, par Lederer, p 81. — Préparation d'alcool anhydro-p-amidobenzylique ou m toluylique, par Kalle et Cie, p. 82. — Préparation de produits de condensation des acides tanniques de l'hexaméthylènetétramine, par Hock, p. 82 — Extraction des substances utiles des varechs, par Krefting, p. 82. — Extraction de la substance active des glandes bronchiques, dénommée glanduline et fabrication de pastilles à base de glanduline, par les Successeurs de Hofmann, p. 82. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamide au moyen de l'acide p-nitrophénoxyl-acétique, par Fuchs, p. 83. — Préparation de p-acétamidophénoxylacétamidechloral, par Fuchs, p 83. — Préparation d'acides uriques alcoylés par Bœhringer, p. 83. — Préparation d'extraits de la glande suprarénale, par Frænkel, p 83. — Préparation d'un sérum antibuberculeux, par Niemann, p 83. — Préparation et purification de l'acétanilide, par Frerichs, p. 83. — Extrait d'organes animaux, par Reinert, p 84. — Produits de condensation des quinones et des phénols, par Friedlander et Blumenfeld, p. 84. — Préparation de dérivés iodés de l'acétone, par Lederer, p. 84 — Procédé pour stériliser l'iodoforme au moyen de la formaldéhyde, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 84. — Préparation des éthers phosphoreux du guayacol et de la créosote, par Ballard, p. 84. — Préparation de combinaisons presque inodores de l'iodoforme avec les albumines, par Knoll et Cie, p. 85 — Préparation d'homologues de la naphtaline au moyen des huiles minérales, par Tamman, p. 85. — Préparation de dérivés acidylés des cyclo-bases asymétriques de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 85. — Préparation électrolytique d'alkamines de bases acétoniques cycliques, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 86. — Préparation de bases cyliques stables de la série de l'acétonalkamine, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 86. — Préparation de codéine, par Farbenfabriken, p. 86. — Préparation de bases cycliques asymétriques de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 86. — Préparation de p-nitro-o-sulfobenzaldéhyde, par Friedlander, p. 87. — Préparation directe des morpholines au moyen des dioxyéthylamines, par Knorr, p. 87. — Préparation de phénolkétones, par Behn, p. 87. — Séparation de l'o-nitrochlorbenzène d'un mélange d'ortho et de paranitrochlorbenzène, par Chemische Fabrik Griesheim, p. 87.– Préparation d'un tribromsalol fondant à 190° C., par Rosenberg, p. 87. — Séparation de l'acide p-sulfaminebenzoïque d'avec la sulfinidebenzoïque, par Stassfurter Chemische Fabrik, p. 87. — Préparation d'une base cristallisée fondant à 216° C. au moyen de tolidine et d'aldéhyde formique, par Kinzlberger, p. 88 — Préparation de codéine, par Farbenfabriken, p. 88. — Préparation de dérivés aromatiques fluorés dans le noyau, par Valentiner et Schwarz, p. 88. — Préparation de bases de la série du diphénylméthane, par Kalle et Cie, p. 88. — Préparation du peroxyde de trinitrophénylsodium, par Voswinkel, p. 88. — Préparation d'alcools anhydro-p amidobenzylique et anhydro-p-amidotoluylique, par Kalle et Cie, p. 89. — Préparation d'hexaméthylènetétraminetrichloral, par Lederer, p. 89. — Préparation de trichlorpurine, par Bœhringer, p. 89. — Preparation de combinaisons organo-métalliques des p-oxypipéridines, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 89. — Préparation de corps gras iodés ou bromés stables, par Merck, p. 89. — Préparation des deux vinyldiacétonalkamines isomères, par Chemische Fabrik E Schering, p. 90. — Préparation de l'hétéroxanthine, de la paraxanthine et de l'hypoxanthine méthylée au moyen de la théobromine, par Bœhringer, p. 90. — Préparation des amidodérivés et des dérivés hydraziniques de la purine, par Bœhringer, p. 90. — Préparation de l'adénine, par Bœhringer, p 90. — Préparation de bromoxazolide et de chloroxazolide au moyen des o-acétyl-p-halogènephénols et de la phénylhydrazine, par Claus, p. 90. — Préparation d'anhydro m-méthoxy-p amidobenzyl-alcool et de ses éthers homologues, par Kalle et Cie, p. 91. — Préparation d'acidyldérivés des cyclobases asymétriques stables de la série des acétonalkamines, par Chemische Fabrik E. Schering, p. 91. — Préparation du guayéthol, par Kalle et Cie, p. 91. — Préparation de méthényldi-p-phénétidine et de méthényldi-p-anisidine, par Goldschmidt, p. 91. — Préparation de produits de substitution halogénés de la benzidine, par Levinstein, p 91. — Préparation de bases alcooliques (hydramines) par la distillation fractionnée de leurs dissolutions, par Knorr, p. 92. — Séparation des constituants actifs de la glande thyréoïde, par Hoffmann, Traub et Cie, p. 92. — Préparation d'un antiseptique inodore au moyen d'urée et d'aldéhyde formique, par Goldschmidt, p 92. — Préparation de produits d'addition de l'iodoforme avec les bases sulfurées quaternaires ou leurs sels, par Farbenfabriken, p 92. — Préparation d'une méthylphénmorpholine, par Meister, Lucius et Bruning, p. 92. — Préparation d'un composé soluble à l'eau de caséine et d'un glycérophosphate, par Müller, p. 93 — Préparation de p-amidoantipyrine, par Meister, Lucius et Bruning, p. 93. — Préparation des dérivés

Essences et parfums.

Verrerie. — Céramique.

Varia.

Académie des sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Nécrologie.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets accordés par l'Office de Berlin du* 1er *janvier au* 31 *mars* 1898.

tiques par fermentation alcoolique, en présence de certaines feuilles, ainsi que d'extraction et d'utilisation desdits produits aromatiques, par Jacquemin, p. 150. — Perfectionnements apportés à la purification des liquides alcooliques, par Société pour l'exploitation des brevets d'invention concernant l'industrie des alcools, p. 150. — Traitement des vins au moyen des aldéhydes viniques, par De Luque, p. 150 — Obtention d'un nouvel alcool par bon goût, par Netchitch. p. 150. — Mode d'imprégnation des bouchons en vue de les débarrasser du goût de bouchon et de leur conserver en même temps leur élasticité, par Milch, p. 150. — Procédé pour améliorer et vieillir, même oxyder toutes les boissons alcooliques, par Moller, p. 150.

Sucre, p. 150. — Épuration des jus sucrés par système de double défécation à froid, par Wackernie, p. 150. — Perfectionnements apportés aux procédés d'épuration et de décoloration des produits sucrés dans les sucreries, les raffineries de sucre de mélasse, raffineries ou fabriques de glucose, par Loiseau, p. 151. — Procédé de décoloration et d'épuration des jus, par Manoury, p. 151. — Épuration préalable des jus de betteraves, par Stutzer et Welnerinck, p. 151. — Épuration des jus sucrés au moyen des silicates, par Narm, p. 151. — Épuration et décoloration des jus sucrés par la poudre de zinc, de magnésium ou d'aluminium en présence d'alcali, chaux, potasse, etc., par Ranson, p. 151. — Épuration des jus sucrés, égoûts, mélasses de sucrerie, par Chameroy, p. 151. — Procédé rapide de préparation de sirops, spécialement en vue du raffinage, par Fontenille, p. 151. — Perfectionnement dans le procédé d'extraction des sucres des mélasses à l'aide de l'hydrosulfure de baryum, par Steinberg, p. 151. — Épuration et décoloration des jus sucrés et autres liquides renfermant des matières organiques colorantes, par Perrin, p. 152. — Épuration des jus sucrés par des bases à l'état naissant, par Rivière, p. 152.

Matières organiques alimentaires et leur conservation, p. 152. — Nouveau procédé de conservation du lait, par Goute et Désormeaux, p. 152. — Procédé perfectionné pour la conservation du lait, par Murray, p. 152. — Préparation, conservation, séchage et transport du café au moyen du talc, par Gruber, p. 152. — Perfectionnement dans les procédés d'extraction et la conservation du lait végétal des céréales, par Llobet, p. 152. — Procédé de torréfaction du café, par Feitler, p. 152. — Procédé pour stériliser et pasteuriser le beurre et en assurer une longue conservation à l'état frais et pur, par Blanchon, p. 152. — Fabrication de produits nutritifs, par traitement de la levure, par Goodfellow, p. 152. — Perfectionnements apportés à la fabrication des fromages de Roquefort, par d'Hauterive et Trémolet, p. 152.

Engrais. — Amendements, p. 153. — Produit chimique et liquide dit « *Clemencetoleum* » pour la destruction du ver blanc et des parasites de la vigne, par Clémencet, p. 153. — Fabrication de phosphocarbure de calcium et ses applications comme insecticide et plus spécialement comme phylloxéricide, par Société industrielle du Valais, p. 153. — Fabrication d'un engrais consistant, facile à répandre, par Kovacs, p. 153. — Nouveau produit, engrais surtout employé contre le phylloxéra, par Groc, p. 153. — Nouveau produit dénommé « *Bouillie Groc* » anticryptogamique, insecticide, microbicide, par Groc, p. 153. — Fabrication d'engrais au moyen de déchets de cuir et de phosphate de chaux, par Rowlands, p. 153. — Produit antiphylloxérique, par Mœbes, p. 153. — Engrais, par Lins, p. 153. — Liqueur antiseptique agricole, par Ducasse, p. 154. — Engrais artificiels, par Wolters, p. 154. — Nouveau produit destiné à la destruction du phylloxéra, par De Luque, p. 154. — Perfectionnement dans la fabrication d'un aliment pour les bestiaux, par Kratz Boussac, p. 154.

Corps gras. — Bougie. — Parfumerie, p. 154. — Nouvelle espèce de savons et leur procédé de fabrication, par Jolles, p. 154. — Perfectionnement dans le traitement de la graisse, par The Patent Granulated Suet C° Limited, p. 154. — Procédé de blanchiment des huiles, par Gourjon, p. 154. — Nouvelle classe de composés ayant l'odeur de violette, par Verley, p. 155. — Fabrication de savon d'œuf, par Schuh, p. 155 — Neutralisation des huiles de coco ou autres huiles végétales et de fabrication de beurre de coco, par Gourjon et Guitton, p. 155.

Essences. — Résines. — Cires. — Caoutchouc, p. 155. — Cire artificielle pour parquets, par Meyer, p. 155. — Préparation de la gutta-percha artificielle et des caoutchoucs artificiels, par Genton, p. 155. — Saponification et solidification des hydrocarbures pour la fabrication de briquettes distillables et combustibles, par de Montby, p. 155. — Épuration de la gutta-percha et autres gommes semblables, par Von Wilmowski, p. 155. — Traitement des hydrocarbures liquides par un réactif en solution alcoolique en vue de leur raffinage, par Michelin, p. 156. — Désinfection des pétroles, par Henry, p. 156. — Procédé pour augmenter la solubilité du pétrole dans l'alcool, par Guttmann, Herzfield et Beer, p. 156. — Extraction de la gutta, par Maurice, p. 156. — Fabrication d'un produit chimique remplaçant partiellement l'huile de lin, par Goldblum, p. 156. — Graisse antifriction pour robinets et frottements divers, ainsi que pour l'entretien des vis, boulons, écrous, par Delaunay Belleville, p. 156. — Nouveau vernis solide, par Lachowski, p. 156. — Colle de caséine liquide, par Bolder, p. 156 — Épuration des térébenthines et en particulier de celle de Bordeaux, par De la Roche, p. 157. — Traitement du pétrole en vue de sa solidification, par Lothammes, p. 157. — Caoutchouc artificiel, par Kassin, p. 157.

Papeterie. — Cellulose, p. 157. — Procédé pour munir le papier d'un enduit minéral propre aux usages d'imprimerie, par Scheufelen, p. 157. — Fabrication de pâte de papier au moyen de la tourbe, par Von Feszki, p. 157. — Fabrication de cellulose divisée, par Vereinigte Köln Kottwerte Pulverfabriken, p. 157. — Fabrication de papier buvard, par Wolf, p. 157. — Fabrication de substance imitant le drap, le feutre, l'ouate, au moyen de cellulose, par Wolf, p. 157. — Matière fibreuse pour papier, par Zzchöbner, p. 158.

Cuirs et peaux. — Tannerie. — Corroierie. — Mégisserie, p. 158. — Procédé de tannage, par Dolley, p. 158. — Application de l'or, de l'argent et de tous les autres métaux sur cuir, peaux, étoffes, etc., par Decoin, p. 158. — Décoloration des principes tannants à l'aide de matières oléagineuses, par Société de mouture et de produits chimiques, p. 158. — Tannage rapide des cuirs, par Deltombe et Marter, p. 158. — Préparation des extraits pour le tannage et la teinturerie, par Dufour, p. 158. — Traitement des peaux d'agneaux et de chevreaux pour leur donner un aspect velouté, par Tréphonnet, p. 159. — Traitement des jus tanniques pour les clarifier, les blanchir ou les décolorer, par Sanfard, p. 159. — Simili cuir et sa fabrication, par Thérin, p. 159.

Métallurgie. — Fer et acier. — Électrométallurgie, p. 159. — Perfectionnement aux fours électriques, par Derval, p. 159. — Liquide pour la trempe des fers et aciers, par Talleux et Closse, p. 159. — Perfectionnement dans la fabrication de l'acier, par De Estève Llatas, p. 160.

Métaux autres que le fer, p. 160. — Perfectionnement dans le traitement des minerais de nickel en vue de l'extraction du nickel et de la production d'une matière colorante à l'oxyde de fer, par Storer, p. 160. — Enrichissement chimique des minerais d'or et d'argent par élimination à l'état soluble de l'argent, de l'antimoine, et concentration du minerai restant, par Société de traitement de l'or combiné, p. 160. — Double métal, laiton et cuivre, par Martin, p. 160. — Nouveau mode de traitement des minerais mixtes blendo-galéno cuivreux, par de Becchi, p. 160. — Procédé de soudure à l'aluminium, par George, p. 160. — Procédé d'étamage de tous métaux au moyen d'un liquide à froid, par Beiton, p. 160.

GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9169